

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



**“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE GALIO Y ÓXIDO DE ZINC
PARA APLICACIONES ELECTRÓNICAS Y OPTOELECTRÓNICAS”**

PRESENTA QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:

MARIEL ALEXIS SUÁREZ LÓPEZ

DIRECTOR:

DR. ABRAHAM ARIAS LEÓN

CODIRECTOR:

DR. NICOLA RADNEV NEDEV

MEXICALI, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO

JUNIO DE 2023

ÍNDICE

Dedicatoria	6
Agradecimientos.....	7
Resumen	8
CAPÍTULO 1.....	10
1.1 Antecedentes.....	10
1.2 Estado del arte.....	13
1.3 Hipótesis	14
CAPÍTULO 2.....	15
2.1 Objetivo General.....	15
2.2 Objetivos específicos	15
CAPÍTULO 3.....	16
3.1 Películas: Películas delgadas y ultradelgadas.....	16
3.2 Semiconductores	18
3.2.1 Semiconductores de bandgap amplio (WBG).....	19
3.2.1.1 Óxidos conductores transparentes.....	20
3.2.1.1.1 Óxido de galio en fase beta (β -Ga ₂ O ₃).....	21
3.2.1.1.1.1 Propiedades del β -Ga ₂ O ₃	23
3.2.1.1.2 Óxido de Zinc (ZnO)	25
3.2.1.1.2.1 Propiedades del ZnO.....	25
3.3 Sustrato Zafiro (Al ₂ O ₃)	27
3.4 Técnicas de obtención de óxidos metálicos.....	27
3.4.1 Epitaxia por haces moleculares	29
3.4.2 Deposición por láser pulsado.....	30
3.4.2 Síntesis hidrotermal.....	32
3.4.3 Sol-Gel.....	37
3.5 Técnicas de caracterización	38
3.5.1 Caracterización Estructural.....	38
3.5.1.1 Cristalografía de rayos X	39
3.5.2 Caracterización óptica	44
3.5.2.1 Elipsometría	44
3.5.2.2 Espectroscopía UV-Vis	54
3.5.2.2.1 Espectro electromagnético.....	55

3.5.2.2.2 Medición de transmitancia y absorbancia	57
3.5.2.2.3 Ley de Beer	57
3.5.3 Caracterización eléctrica	58
3.5.3.1 Corriente-Voltaje	58
CAPÍTULO 4	63
Desarrollo experimental	63
4.1 Obtención de materiales	63
4.1.1 β -Ga ₂ O ₃	63
4.1.1.1 Crecimiento de β -Ga ₂ O ₃ por MBE asistido por plasma	63
4.1.1.2 Deposición por Laser Pulsado (PLD)	64
4.1.1.4 Síntesis hidrotermal	66
4.1.2 ZnO	67
4.1.2 ZnO por coprecipitación	68
CAPÍTULO 5	69
V. Resultados y discusiones	69
5.1 Muestras β -Ga ₂ O ₃ por PA-MBE	69
5.2 Muestras β -Ga ₂ O ₃ por PLD	77
5.3 Muestras β -Ga ₂ O ₃ Hidrotermal	80
5.4 Muestras β -Ga ₂ O ₃ por Sol-Gel	87
5.5 Muestras ZnO	90
5.6. Muestras ZnO por coprecipitación	96
5.7 Plan de contingencia por pandemia covid-19	100
5.4.2 Tipo de publicación	103
5.4.3 Mapa mundial representativo de las publicaciones anuales acumuladas por país.	104
VI. Conclusiones	122
Recomendaciones y trabajo futuro	124
VIII. Referencias	125
APÉNDICE	136
ANEXO 1. Índice de tablas	136
ANEXO 2. Índice de figuras	138
ANEXO 3. PROGRAMA DE COMPUTO	145
ANEXO 4: CONSTANCIA DEL CURSO DE PYTHON	149
ANEXO 5: Constancia de autorización de trámite	152

ANEXO 6. Certificado de Registro Público del Derecho de Autor 153

Dedicatoria

A mi tata (t) y a mi nana (t) que no pudieron estar aquí presentes físicamente, pero si en lo espiritual, sin su apoyo y fomento a mis estudios desde siempre, el día de hoy no estaría aquí.

A mis padres, por su constante apoyo en todos los aspectos de mi vida.

A mi esposo por su amor, apoyo y comprensión.

A mi hijo quien es mi principal motivación para nunca rendirme y ser un ejemplo para él.

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por otorgar el apoyo de la beca para doctorado (717790).

A la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) por sus instalaciones en la facultad de ingeniería, al igual que al Instituto de Ingeniería (II).

Un agradecimiento muy especial al Dr. Nicola Radnev Nedev, muchas gracias por todos sus consejos, anécdotas y sobre todo por siempre hacerme un espacio en su tiempo.

Dr. Abraham Arias León muchas gracias por estos 7 años de enseñanza y crecimiento. Por siempre aconsejarme y orientarme. Muchas gracias por siempre insistir en sacar todo mi potencial y por toda la paciencia a lo largo de este camino.

A mis papás, ustedes son mi ejemplo a seguir y siempre me esforzaré para que se sigan sintiendo orgullosos de mí.

A Francisco y Aleister por toda la paciencia y el amor que me tienen, sin ustedes esto no se habría logrado, gracias por estar junto a mí. A ti Francisco muchas gracias por siempre tener las palabras correctas para animarme.

A toda mi familia, gracias.

Mis compañeros de laboratorio, muchas gracias por esas platicas y comidas que hicieron de estos 5 años muy amenos.

A mis amigos que siempre estuvieron muy al pendiente de mí, por esas invitaciones a tomar un café o jugar juegos de mesa.

Y, por último, muchas gracias a mí, por aguantar, por sobrevivir, por no darte por vencida.

RESUMEN de la Tesis de Mariel Alexis Suárez López, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN INGENIERÍA EN ELECTRONICA. Mexicali, Baja California, México. Junio de 2023.

“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE GALIO Y ÓXIDO DE ZINC S PARA APLICACIONES ELECTRÓNICAS Y OPTOELECTRÓNICAS”

Resumen aprobado por:

Dr. Abraham Arias León

Director de tesis

Dr. Nicola Radnev Nedev

Co-Director de tesis

Resumen

El presente trabajo de tesis doctoral tiene como principal objetivo la obtención mediante las técnicas de síntesis hidrotérmal, Sol-Gel, Coprecipitación, MBE y PLD los óxidos semiconductores transparentes β -Ga₂O₃ y ZnO, realizar la caracterización estructural óptica, eléctrica para determinar su futura aplicación en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Se obtuvieron películas de β -Ga₂O₃ por las técnicas de MBE, PLD, y Sol-Gel. Por la técnica de hidrotérmal se obtuvieron nanopartículas de β -Ga₂O₃. Para el Zinc se adquirió una película a la que se le depositaron contactos de Au y Al, los resultados muestran el ZnO tiene mejor compatibilidad con contactos de Au. Por la técnica de Coprecipitación se obtuvieron nanopartículas de ZnO con el cual se desarrolló un fotosensor flexible de UV. Un plan de contingencia por la pandemia de Covid-19 fue desarrollado un análisis cuantitativo sobre el óxido de galio, así como el desarrollo de un software para la descarga de grandes bases de datos.

Abstract

The main objective of this doctoral thesis is to obtain transparent semiconductor oxides, β -Ga₂O₃ and ZnO, using hydrothermal synthesis, Sol-Gel, Coprecipitation, MBE, and PLD techniques. The work involves structural, optical, and electrical characterization to determine their potential applications in electronic and optoelectronic devices. Films of β -Ga₂O₃ were obtained using MBE, PLD, and Sol-Gel techniques, while β -Ga₂O₃ nanoparticles were synthesized through the hydrothermal technique. A zinc film was obtained and Au and Al contacts were deposited on it, showing that ZnO has better compatibility with Au contacts. ZnO nanoparticles were synthesized using the Coprecipitation technique, and a flexible UV photosensor was developed. Due to the Covid-19 pandemic, a contingency plan was developed, including a scientometric analysis of gallium oxide and the creation of software for large database downloads.

CAPÍTULO 1

Introducción

“El conocimiento empieza en el asombro.”

-Sócrates

Filósofo griego

1.1 Antecedentes

Según UNCTAD (Conferencia de las Naciones Unidas sobre Comercio y Desarrollo) de los 6.5 mil millones de dólares del FDI (Inversión Foránea Directa) que fueron invertidos en el mundo en el área de la manufactura, aproximadamente el 10% es en el sector electrónico, solamente superado por la industria química y alimentos. En otras palabras, la industria de la electrónica se encuentra situada en el tercer lugar de inversión extranjera en Baja California. Varias empresas están apostando en la investigación y en el desarrollo tecnológico que les permita destacar en este sector. [1]

La inversión en el sector de la industria electrónica en un contexto internacional puede dividirse en dos grandes grupos, el primero de ellos y el que representa el más grande en términos de valor a nivel global, se encuentra relacionado con la industria de los semiconductores (el segundo en producción de bienes electrónicos). [1]

Para que el éxito de la industria de los semiconductores continúe, uno de los factores críticos es la selección del mercado que se abordará ya que esto incluye las dimensiones de funcionalidad y desempeño del dispositivo. [1] Es decir ¿Qué es lo que se requiere?

Durante mucho tiempo, el material más utilizado en la industria de la electrónica ha sido el silicio (Si), siendo la referencia en el mundo de la microelectrónica y la tecnología de semiconductores con respecto a otros materiales. Pero al aumentar las necesidades de la industria, como es el desempeño; funcionalidad; durabilidad, el silicio comienza a enfrentarse a los límites teóricos de sus propiedades para ser utilizado en aplicaciones de alta potencia. [2]

El siguiente paso de la tecnología de semiconductores es procesar grandes cantidades de energía sin sacrificar el tamaño, por lo cual requiere de diseños pequeños con un mejor procesamiento de la energía, siendo este uno de los principales problemas en la industria de la microelectrónica.[2]

Debido a lo anterior, se está en la constante búsqueda de aprovechar al máximo el uso de energía y de evitar la generación innecesaria de calor, ya que esto puede causar problemas dentro de los dispositivos, por ejemplo, el límite máximo de temperatura permitido para componentes a base de Si es de 150°C antes de sufrir un daño. Una de las soluciones propuestas es la de hacer dispositivos más pequeños que deberían de utilizar menos energía y generar menos calor que dispositivos de un mayor tamaño.

Esta solución con la tecnología actual aún no es posible, dado que los materiales actuales están llegando a sus límites de escalabilidad debido a que al voltaje operativo deseado no es posible ya que se encuentran limitados por la fuerza de campo eléctrico crítico.

En la búsqueda de nuevos materiales con mejores propiedades para lograr mejorar el desempeño de los dispositivos electrónicos, varios semiconductores con un bandgap amplio han sido investigados para complementar al Silicio. Sin embargo, los materiales con un bandgap mayor a 3.4 eV presentan problemas técnicos, por ejemplo, al incrementar el bandgap, la eficiencia de la ionización de los dopantes decrece, y de esta manera también la probabilidad de obtener conductividades tipo n y tipo p. [3]

Sumado a esto, no existen sustratos nativos con un bandgap mayor a 3.4 eV que puedan lograr un amplio rango de conductividades, debido a esta situación, los óxidos conductores transparentes (TCO, por sus siglas en inglés Transparent conducting oxides), han captado la atención de los investigadores. [4, 5]

El β -Ga₂O₃ y ZnO pertenecen a la familia de los TSO (Transparent Semiconducting oxides, por sus siglas en inglés) [6, 7, 8, 9, 10] y poseen características físicas importantes y representativas del material al poseer un amplio *bandgap*, las cuales son: alta transparencia óptica y una alta conductividad eléctrica. [11]

El óxido de galio no es un material nuevo, ha sido estudiado desde los años 50, pero en los últimos años ha sido foco de atención de los investigadores por sus propiedades ópticas y

eléctricas, principalmente por su bandgap de ~ 4.9 eV. En aplicaciones electrónicas de potencia el Ga_2O_3 ofrece un rendimiento de 4 a 10 veces superior al de SiC (carburo de silicio) y GaN (nitruro de galio), y es considerado por la comunidad científica como un material de la “siguiente generación” de semiconductores [4], las publicaciones de este material continúan con un crecimiento exponencial desde el año 2010. [12]

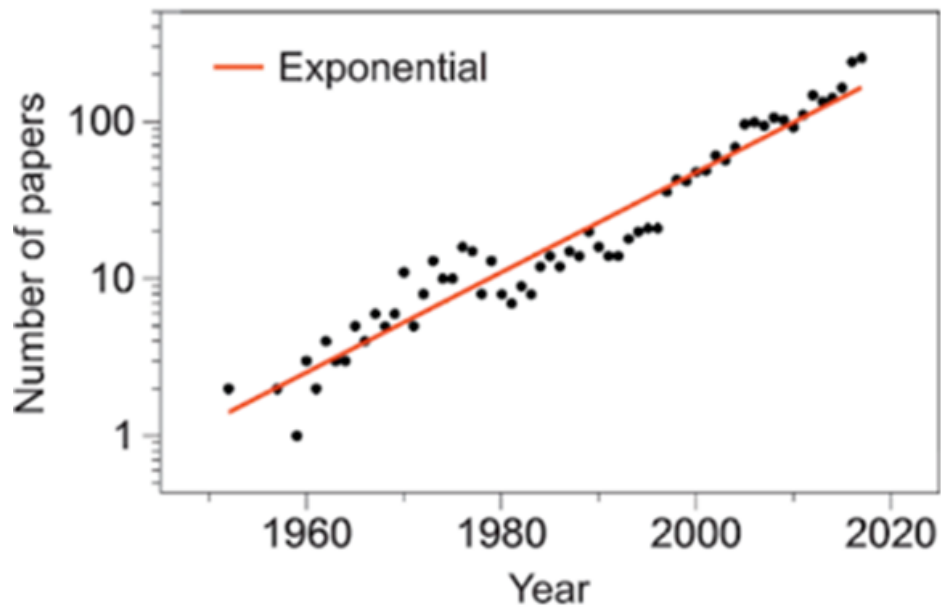


Figura 1.1. Número de publicaciones de Ga_2O_3 en función del tiempo [12]

Se espera que esta tendencia continúe a medida que aumente el desarrollo de dispositivos de alta potencia.

Para obtener películas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ que presenten las propiedades óptimas para su posible utilización en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos se requieren de técnicas complejas y costosas como Molecular Beam Epitaxy (MBE), por lo que es necesario innovar en métodos sencillos y económicos para la obtención de películas delgadas conservando las propiedades y calidad equiparable a las técnicas complejas y costosas. [12, 13]

En la actualidad, los óxidos metálicos son conocidos por ser excelentes candidatos para el desarrollo de dispositivos electrónicos, esto debido a que la mayoría posee *bandgaps* mayores a 3 eV, son transparentes en el espectro visible, con baja absorción óptica debido al bandgap, y cuentan con una alta movilidad de electrones libres causado por la pequeña masa efectiva, como lo es el caso del ZnO. [15]

El óxido de Zinc se cristaliza en la red cristalina hexagonal Wurtzita, en donde los iones de oxígeno se encuentran alineados en un empaquetado hexagonal compacto y los iones de zinc se encuentran ocupando la mitad del tetraedro en posiciones intersticiales [16]

Diferentes procesos como Síntesis hidrotermal, Pulsed Laser Deposition (PLD) oxidación térmica y Sol-Gel, considerados como métodos sencillos y económicos (eficacia-costo), han presentado buenos resultados en la obtención de películas de ZnO y β -Ga₂O₃. [17, 18, 19]

1.2 Estado del arte

En la búsqueda de un mejor rendimiento de energía en los dispositivos electrónicos de alta potencia varios semiconductores con un ancho de banda amplio han sido desarrollados, especialmente aquellos superiores a 3.4 eV [20]. Estos pueden utilizar voltajes más altos para la transmisión de energía, con el propósito de resolver las pérdidas de energía causadas por la transmisión/conmutación que representan aproximadamente el 40% de las pérdidas de potencia [21].

El óxido de galio (Ga₂O₃) es un material perteneciente a los óxidos semiconductores transparentes (TSO, por sus siglas en inglés Transparent semiconducting oxides) que ha sido estudiado durante varios años, se cuenta con artículos sobre su estudio de los años 50s [22, 23] y ha llamado la atención de la comunidad científica por sus singulares propiedades, particularmente la fase β _(beta) de este material.

El β -Ga₂O₃ posee un bandgap de \sim 4.9 eV [2, 24,25, 26], un campo eléctrico de alta ruptura de 8 MVcm⁻¹ [24, 27], alta conductividad y una excelente transparencia en el rango visible, y a causa de estas propiedades, es considerado como un candidato para ser empleado en aplicaciones optoelectrónicas UV y dispositivos electrónicos de alta potencia [2, 28].

El ZnO al igual que el β -Ga₂O₃ es un TCO que ha atraído la atención de la comunidad científica debido a su banda prohibida ancha (~3.37 eV) [5, 29]. Estudiado desde los años 30s, es conocido por sus potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos emisores de luz azul y ultravioleta (UV)[26], dispositivos de alta potencia [27], así como sensores de gases o aplicaciones biomédicas [30, 31].

Los dispositivos electrónicos basados en silicio están alcanzando su límite en desarrollo en cuestión de alto rendimiento, mientras que los semiconductores WBG y dentro de estos últimos los óxidos metálicos están surgiendo como excelentes candidatos para mejorar el rendimiento de energía en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos [32, 33]. Por lo que la búsqueda por desarrollar películas delgadas de materiales que entren dentro del grupo antes mencionado es exhaustiva y requerida.

1.3 Hipótesis

Las películas delgadas de β -Ga₂O₃ y ZnO obtenidas mediante técnicas económicas tales como PLD, Sol-Gel, hidrotermal y coprecipitación presentarán propiedades eléctricas, ópticas y estructurales similares a MBE que las convierta en buenas candidatas para su uso en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.

CAPÍTULO 2

Objetivos de la investigación

“No estudio por saber más,
sino por ignorar menos.”

-Sor Juana Inés de la Cruz

2.1 Objetivo General

- Caracterizar estructural, óptica y eléctricamente óxidos metálicos semiconductores de β - Ga_2O_3 y ZnO obtenidos mediante las técnicas de MBE, PLD, Sol-Gel, hidrotermal y coprecipitación para su aplicación en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.

2.2 Objetivos específicos

- Obtener películas delgadas de β - Ga_2O_3 por las técnicas MBE, PLD y Sol-Gel
- Obtener microestructuras de β - Ga_2O_3 por la técnica hidrotermal
- Adquirir películas delgadas comerciales de ZnO .
- Obtener microestructuras de ZnO por técnica de coprecipitación..
- Caracterizar estructuralmente las películas y microestructuras mediante (XRD).
- Caracterizar ópticamente las películas y microestructuras. (Elipsometría, UV-Visible, FTIR y Raman)
- Caracterizar eléctricamente las películas delgadas mediante (I-V)
- Analizar las diferentes propiedades (eléctricas, ópticas y estructurales).
- Evaluar propiedades de las películas y microestructuras como potenciales candidatos a la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.
- Desarrollar un software de análisis cuantitativo que permita una evaluación extensa del estado del arte y un análisis de las tendencias de los métodos de obtención y posibles aplicaciones de los óxidos semiconductores transparentes.

CAPÍTULO 3

Marco teórico

“El verdadero signo de la inteligencia no es el conocimiento sino la imaginación.”

-Albert Einstein

Físico y matemático alemán ganador del Premio Nobel de Física en 1921.

3.1 Películas: Películas delgadas y ultradelgadas

Una definición apropiada para las películas delgadas dependerá del contexto bajo el cual sean referidas y debido a esto pueden manifestar diferentes definiciones que varían de autor a autor, por ejemplo, bajo un aspecto tecnológico se dice que son aquellas que fueron depositadas átomo a átomo hasta formar una sola película en un ambiente de alto vacío o baja presión, los cuales pueden ser por las siguientes técnicas: *Vacuum evaporation*, *sputtering* y *chemical vapor deposition* [34].

Las dimensiones de una película son consideradas normales siempre y cuando se encuentren dentro de valores macroscópicos y las manifestaciones de sus propiedades características usualmente están relacionadas a la medida, pero cuando este material se vuelve pequeño (es decir, debajo de los valores macroscópicos) y hay un decremento en la relación de su volumen con su superficie las propiedades de esta se pueden ver afectadas [35].

Las propiedades de algunos materiales difieren a las propiedades del mismo material en escala microscópica, ya que estas están asociadas al tamaño ya que son propiedades extensivas. [34]. Por las ventajas que se ven relacionadas a este tamaño, como lo es el costo, ya que a menor cantidad de material menores los costos de materia prima; peso, al ser una película delgada del orden de los micro o nanómetros su peso es casi despreciable; y mejor desempeño, gracias a la especificidad de sus propiedades, ha captado la atención de la comunidad científica en sus investigaciones y llevado a nuevas invenciones; dispositivos, componentes, transistores, etc, en los que la reducción en el tamaño juegue un papel importante. [36]

Siguiendo con la búsqueda de una definición de película, es posible abordar un punto de vista matemático en el cual se le puede dar la interpretación de película delgada como aquella que se extiende indefinidamente en dos dimensiones (x, y), mientras que se encuentra restringida en una tercera dimensión (z), un diagrama de esta definición se muestra en la figura 3.1[36].

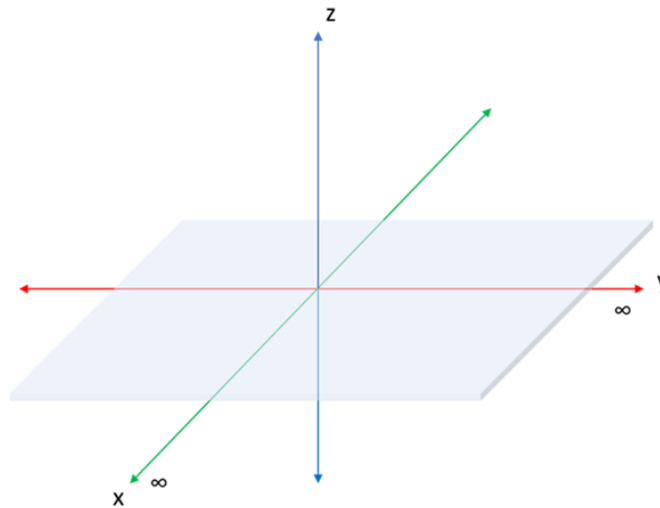


Figura 3.1. Representación de una película delgada.

Una película delgada puede encontrarse en fase gaseosa, líquida o sólida, en este trabajo se abordará únicamente la fase sólida.

No está bien definido el grosor para que una película sea considerada delgada, diversos autores las consideran desde unos cuantos nm hasta cerca de los 500 nm, pero esto varía dependiendo el propósito del estudio o la aplicación que se le desea a dar, por ejemplo, para aplicaciones tecnológicas donde el desempeño es crucial, esta medida puede desde los 4 nm hasta los 5 a 10 μm .

Las definiciones hasta este momento presentadas pueden considerarse arbitrarias ya que solo nos indican que una película delgada puede ir desde unos cuantos Å hasta los 10 μm , y este último valor debería ser considerado como un máximo o el límite superior en que un material depositado pudiera seguir llamándose “película delgada” [36], pero gracias a los constantes avances en deposición de películas ha surgido una categoría con espesores mucho más pequeños

(comparando con los anteriormente mencionados) llamadas películas ultradelgadas y estos quedan en los espesores menores a 100 \AA [37]. Esta comparación es mostrada en la tabla 3.1.

Por lo cual se propone la siguiente definición para las películas delgadas:

Película delgada, material depositado, crecido o sintetizado que se extiende indefinidamente sobre los ejes X y Y del plano tridimensional, pero que se encuentra dentro del rango de 0.01 a $10 \mu\text{m}$, mientras que una película ultradelgada no sobrepasa los $0.01 \mu\text{m}$.

Tabla 3.1. Espesores definidos para películas delgadas y ultradelgadas

Tipo	Límite mínimo	Límite Máximo
Película delgada	$>0.01 \mu\text{m}$	$10 \mu\text{m}$
Película ultradelgada	sin especificar	$<0.01 \mu\text{m}$

3.2 Semiconductores

Al descomponer la palabra *SEMICONDUCTOR* en dos obtenemos *SEMI* la cual significa casi ó no del todo y *CONDUCTOR* que conduce (electricidad). Por lo que un semiconductor casi conduce (o no del todo) la electricidad y esto dependerá de las características del material, composición y tamaño.[38]

Existen dos tipos de semiconductores:[38]

1. Intrínsecos: Poseen poca conductividad, misma cantidad de los dos tipos de portadores de carga: electrones y huecos, y son materiales químicamente muy puros.
2. Extrínsecos: Son semiconductores con conductividad eléctrica mejorada a los cuales se les han agregado una pequeña cantidad de impurezas en un proceso llamado dopaje. Lo cual altera sus propiedades eléctricas y mejora la conductividad

El proceso de dopado crea a su vez dos subgrupos de semiconductores:[38]

1. Tipo n, portadores de carga negativa (dopaje que genera exceso de electrones)

2. Tipo p, portadores carga positiva (dopaje que genera exceso de huecos)

Para cualquier semiconductor hay un rango de energía prohibido en el que los estados electrónicos permitidos no pueden existir. Por arriba de este rango prohibido existe la banda de conducción y por debajo de éste la banda de valencia [39].

Para que un material sea conductor no debe de existir una separación entre su banda de valencia y su banda de conducción, por el contrario, para los aislantes existe una gran separación entre estas dos bandas. La diferencia de energías entre estas dos bandas se le llama banda prohibida o *Bandgap* (E_g), el cual es uno de los parámetros más importantes de la física de los semiconductores [39].

3.2.1 Semiconductores de bandgap amplio (WBG)

Los semiconductores WBG son aquellos que poseen un bandgap mucho mayor que del silicio, lo que lleva a un campo eléctrico crítico de ruptura más grande (E_c) el cual puede ser utilizado para diseñar dispositivos de potencia [40]. En general los materiales semiconductores con un bandgap mayor a 2 eV son considerados como Wide Bandgap [41].

“Los materiales semiconductores de banda prohibida amplia (WBG) permiten componentes electrónicos de potencia más pequeños, más rápidos y más fiables y con mayor eficiencia que los basados en silicio”

Sam Davis (2018)[42].

Al ser los WBG materiales que pudieran ser utilizados para fabricar componentes electrónicos de potencia más pequeños y rápidos trae como consecuencia una reducción del tamaño, peso y costos. Lo que a su vez causa ahorros de consumo de energía tanto en el sector industrial como el personal [42].

Gracias a la gran banda prohibida que poseen este tipo de materiales les es posible trabajar a temperaturas, voltajes y frecuencias más altas [42].

En la tabla 2 se muestra un comparativo entre materiales como el SiC y el GaN principales representantes de los WBG; el Ga₂O₃ y ZnO materiales que serán abordados en este trabajo.

Tabla 3.2. Comparación entre diferentes materiales y el bandgap correspondiente [2, 5, 42]

Material	Símbolo	Bandgap (eV)
Silicio	Si	1.1
Arsenuro de galio	GaAs	1.4
Carburo de Silicio	SiC	3..3
Nitruro de Galio	GaN	3.4
Óxido de Zinc	ZnO	~3.3
Óxido de galio	Ga2O3	~4.9
Diamante	C	5.5

3.2.1.1 Óxidos conductores transparentes

Conocidos por primera vez en 1907 cuando Bädeker preparó óxido de cadmio (CdO) por oxidación térmica de cadmio pulverizado [43], los TCO son materiales que son transparentes en luz visible y altamente conductores cuyo interés despuntó en los años setenta hasta la actualidad. Cualquier material que posea un bandgap > 3 eV y que sea conductor (ya sea por defectos intrínsecos o dopaje) entra en esta particular clasificación.[44]

El uso actual de estos materiales es [44,45, 46]:

1. Electrodo o contactos transparentes;
2. Ventanas de baja emisividad;
3. Descongeladores de ventanas (aviones, primera aplicación conocida);
4. Transistores transparentes de películas delgadas;
5. Diodos emisores de luz;
6. Láseres semiconductores.

En este trabajo se estudiaron dos materiales considerados dentro de la familia de los TSO óxido de galio en fase beta y óxido de zinc.

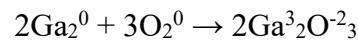
3.2.1.1.1 Óxido de galio en fase beta (β -Ga₂O₃)

En 1875 el químico francés Lecoq de Boisbaudran escribió en su diario lo que sería el descubrimiento de un nuevo elemento.

“Encontré algunos indicios de la probable existencia de un nuevo elemento en los productos del examen químico de una mezcla de la Mina Pierrelitte, Valle de Argeles, Pirineos.”

extracto del diario de Lecoq de Boisbaudran

Este nuevo elemento sería el Galio [47]. El galio en presencia del oxígeno forma un óxido básico, al tener el oxígeno un número de oxidación de -2 y el galio de 3 formarán el Ga₂O₃ mediante una reacción de síntesis,



El óxido de galio pertenece a la familia de los TSO, el cual ha captado la atención por sus excelentes propiedades ya que ofrece la combinación de una alta conductividad junto a una excelente transparencia en la región visible y un bandgap amplio de aproximadamente 4.9 eV. [2, 24,25, 26]

Hay cinco diferentes estructuras cristalinas de Ga₂O₃ nombradas comúnmente como: α , β , γ , δ y ϵ , mostradas en la **Figura 3.2**.

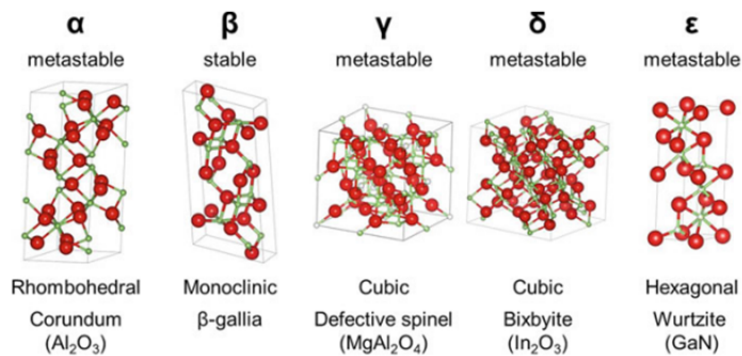


Figura 3.2. Celdas unitarias atómicas de las 5 polimorfias cristalinas de Ga₂O₃. [48]

Estas poliformas se conocen, como corindón (α), monoclinico (β), espinela defectuosa (γ) y ortorrómbica (ε), la fase δ es comúnmente aceptada como forma ortorrómbica. [48] La relación entre ellas y los requerimientos para generarlas son mostradas en la **Figura 3.3**.

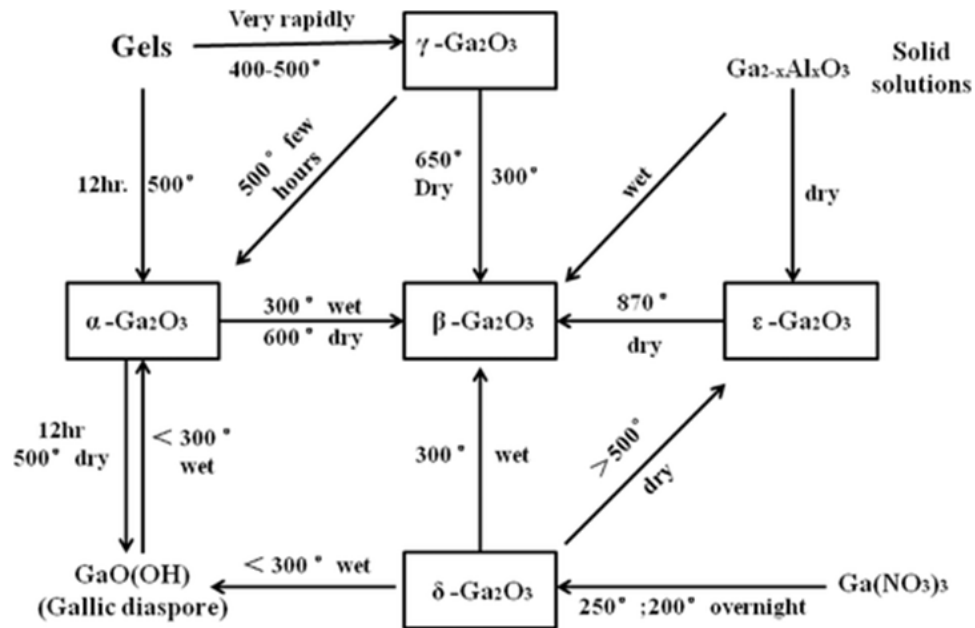


Figura 3.3. Gráfico ilustrativo de las relaciones y transformaciones entre las formas de galio y sus hidratos [22]

La fase alfa a pesar de tener la zona prohibida más ancha de las 5 fases ha sido escasamente estudiada, a pesar de poseer un bandgap de 5.2 eV. Recientemente se ha encontrado que una película de alta cristalinidad de α - Ga_2O_3 puede ser crecida por mist-CVD (Chemical vapor deposition, por sus siglas en inglés). Este material tiene un alto potencial para ser utilizado en una amplia gama de dispositivos [48].

Se suele considerar a la fase gamma como una fase particularmente problemática. Fue reportada en primera instancia por Böhm como el resultado de un secado rápido de un gel calentado entre $450\text{-}500^\circ\text{C}$ el cual sugirió que posee una estructura defectuosa tipo espinela similar al γ - Al_2O_3 . Recientemente se ha logrado preparar a esta poliforma en su fase cristalina. [49]

La estructura de la fase delta corresponde a los sesquióxidos de tierras raras. La forma ε , generalmente se forma a partir de la fase δ por calentamiento y tiene un patrón XRD característico, aunque no se ha encontrado un modelo para su estructura. [50]

Entre todas estas poliformas la monoclinica fase β es termodinámicamente más estable (su punto de fusión es ~ 1725 °C [51, 52] con un *bandgap* 4.9 eV [2, 24,25, 26]. Ha sido reportado que este *bandgap* puede variar dentro del rango de 4.4 a 4.9 [53, 54, 55], lo cual puede deberse a la complejidad de los procesos ópticos que ocurren dentro de su estructura.

3.2.1.1.1 Propiedades del β -Ga₂O₃

La fase beta, a pesar de ser hasta la fecha la más estudiada de las 5 poliformas, aún tiene algunas propiedades que no se comprenden del todo. Un ejemplo de esto es su *bandgap* aproximadamente ~ 4.9 eV, pero este puede variar de referencia en referencia dentro de un rango de 4.4 eV hasta los 4.9 eV [2, 24,25, 26, 56, 57]

La estructura cristalina monoclinica pertenece al grupo espacial C2/m (Figura 3.5).

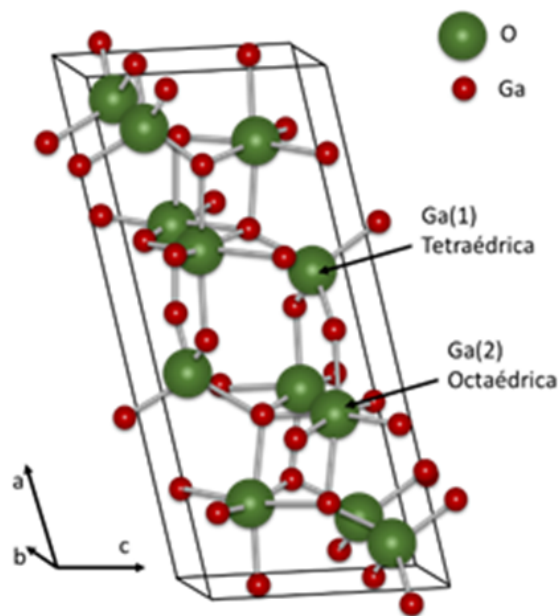


Figura 3.5. Representación de la estructura monoclinica del β -Ga₂O₃

Los parámetros de la red de la estructura anterior son mostrados en la **Tabla 3.3**.

Tabla 3.3. Parámetros de red de β -Ga₂O₃

Fase	Parámetros	[58]	[59]	[60]	[61]
β -Ga ₂ O ₃	a (Å)	12.23	12.48	12.44	12.25
	b (Å)	3.04	3.09	3.08	3.05
	c (Å)	5.8	5.89	5.88	5.84
	β (°)	103.83	103.71	103.71	103.9

El β -Ga₂O₃ es incoloro y transparente hasta la región UV-C del espectro electromagnético, por esta razón ha captado la atención para su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos en la región ultravioleta. En la **Tabla 3.4** se enlistan las propiedades más importantes del β -Ga₂O₃. Entre estas propiedades se encuentra la Figura de Merito de Baliga (BFOM), la cual define cuantitativamente la capacidad de un material de manejar la alta potencia en la cual se toma en cuenta la movilidad del electrón y la constante dieléctrica, comparándolas con el Si.

Tabla 3.4. Propiedades del β -Ga₂O₃ [2, 24,25, 26, 4, 53]

Propiedades	Valores
Estructura cristalina	Monoclínica
Grupa espacial	C2/m
Banddgap	~4.9 eV
Punto de fusión	1725 °C
Campo eléctrico de ruptura	8 MV/cm
Movilidad del electrón	300 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
BFOM	3444
Constante dieléctrica	10

3.2.1.1.2 Óxido de Zinc (ZnO)

En la actualidad, los óxidos metálicos son conocidos por ser excelentes candidatos para el desarrollo de dispositivos electrónicos como es el caso del óxido de Zinc (ZnO) que ha atraído bastante la atención debido a su amplio bandgap (~ 3.37 eV) y lo hace formar parte de los WBG [6,7]. Cuenta con una gran banda de enlace de excitones de 60 meV a temperatura ambiente [62] y potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos emisores de luz azul y UV, así como dispositivos de alta potencia [5].

3.2.1.1.2.1 Propiedades del ZnO.

Este material posee una estructura cristalina tetraédrica **Figura 3.6**. Tiene un punto de fusión de 1968°C y una energía de cohesión de 7.52 eV, lo que da lugar a una estabilidad térmica muy alta [63]. Los parámetros de red se muestran en la **Tabla 3.5**.

Tabla 3.5. Parámetros de red de ZnO

Fase	Parámetros	[63]	[64]	[65]
ZnO	a (Å)	3.249	3.249	3.253
	b (Å)	3.249	3.249	3.253
	c (Å)	5.204	5.206	5.213

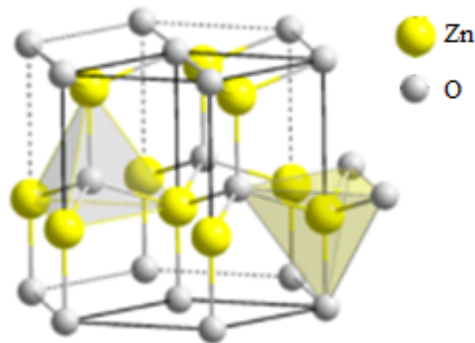


Figura 3.6. Representación de la estructural (Wurtzita) del ZnO [66].

Una de las ventajas de este material es la capacidad de controlar su ancho de bandgap por medio de dopaje de Cadmio o Magnesio. De igual manera este material es considerado de bajo costo y seguro para el medio ambiente. Estos factores influyen en los aumentos de producción de este material y por parte de la comunidad científica la búsqueda de técnicas económicas y efectivas para su obtención sin disminuir sus propiedades [33]. En la **Tabla 3.6** se enlistan las propiedades más importantes de ZnO.

Tabla 3.6. Propiedades del ZnO [66, 67]

Propiedades	Valores[6]
Estructura cristalina	Tetraédrica
Grupa espacial	P6 ₃ mc
Bandgap	~3.37 eV
Punto de fusión	1975 °C
Campo eléctrico de ruptura	3.8 MV/cm
Movilidad del electrón	200 a 300 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Constante dieléctrica	8.66

Han sido utilizadas diferentes técnicas de fabricación de películas delgadas para depositar óxido de zinc, de las cuales destacan RF Sputtering[68, 69, 70], Sol-Gel[71, 72] y molecular beam epitaxy [73, 74]. Recientemente la técnica de PLD [75, 76] ha sido empleada para obtener las películas de este óxido, esto debido a la gran ventaja de utilizar una fuente de energía (un láser, por ejemplo) desde afuera de la cámara lo que conlleva a un mejor control del ambiente de la cámara.

3.3 Sustrato Zafiro (Al_2O_3)

Un sustrato es el material en el cual se fabrican, depositan o crecen películas que conforman un dispositivo semiconductor [77]

El Óxido de aluminio (Al_2O_3) posee varias ventajas tales como sus propiedades térmicas, químicas y físicas. Este material posee 8 estructuras cristalinas diferentes: α , χ , η , δ , κ , θ , γ , ρ . [78]

La fase α - Al_2O_3 es el Corindón variedad zafiro y es la forma más estable de los compuestos formados por el aluminio y el oxígeno. [78].

La estructura cristalina de este material se le llama corindón la cual se representa en la **Figura 3.7**, la cual consiste en paquetes compactos de aniones de oxígeno con cationes de aluminio. Este arreglo, por lo tanto, permite que los cationes lleguen a ocupar dos tercios de la matriz octaédrica. Formando 3 diferentes capas de cationes llamadas: a, b y c. [79]

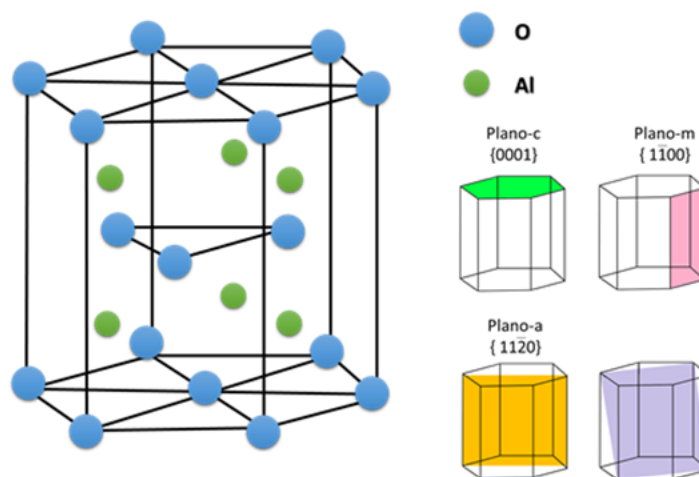


Figura 3.7. Representación de la estructura del α - Al_2O_3 ,

3.4 Técnicas de obtención de óxidos metálicos

La variedad de técnicas de crecimiento de películas delgadas en alto vacío puede dividirse de manera general en dos categorías, dependiendo si las especies son transportadas física o químicamente desde la fuente hasta el sustrato.

En las técnicas físicas los compuestos a ser crecidos o sus elementos constituyentes son vaporizados de fuentes policristalinas o amorfas a altas temperaturas, y subsecuentemente transportadas a través del reactor hacia el sustrato en forma de vapor o haces sin ningún cambio químico. En las técnicas químicas las especies volátiles que contienen a los elementos constituyentes de la película a crecer son producidos primero dentro o fuera del reactor hacia la zona de reacción cercana al sustrato.

En la **Figura 3.8** se aprecia un gráfico de burbujas donde resaltan las principales técnicas de obtención para el óxido de galio en sus diferentes fases. En el presente trabajo se abordarán las técnicas de: síntesis hidrotermal, sol-gel, Molecular beam epitaxy (MBE), y Pulsed laser deposition (PLD).

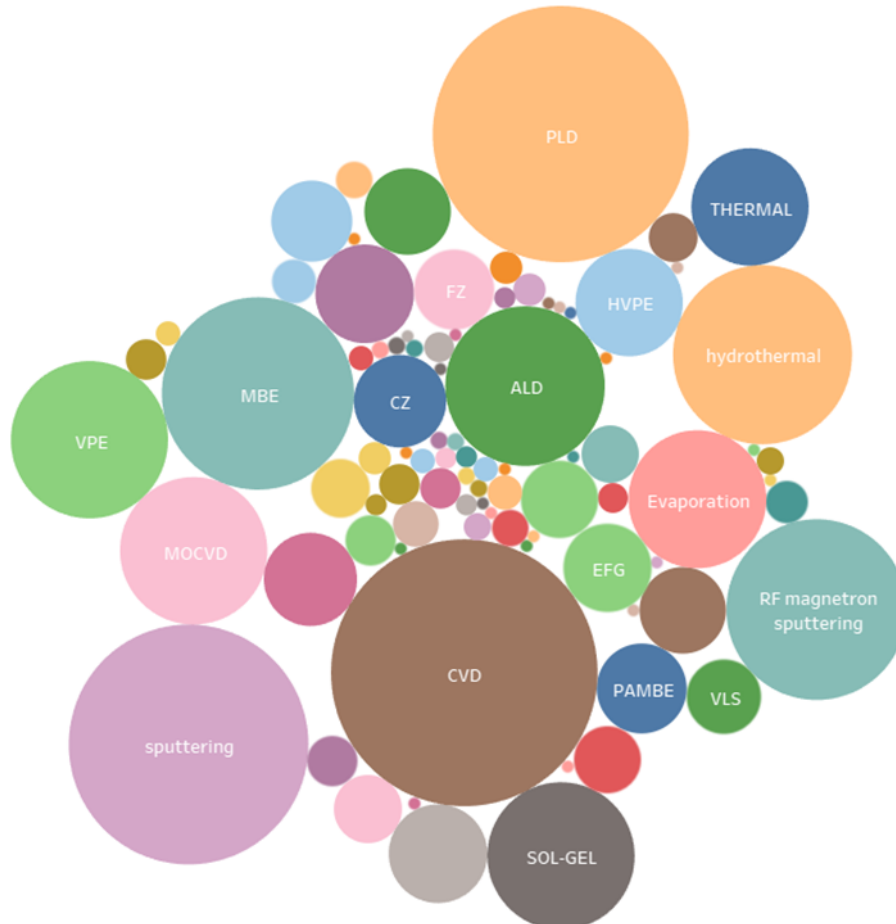


Figura 3.8 Técnicas más utilizadas en la obtención de películas delgadas de Ga_2O_3

3.4.1 Epitaxia por haces moleculares

Epitaxia por haces moleculares (MBE por sus siglas en inglés, Molecular beam epitaxy) es un término utilizado para nombrar al crecimiento epitaxial de películas de compuestos semiconductores por medio de un proceso que involucra la reacción de uno o más haces moleculares con un sustrato cristalino y bajo condiciones de ultra alto vacío (UHV por sus siglas en inglés, Ultra High Vacuum. [72] Un ambiente en UHV minimiza la contaminación de la superficie de crecimiento. los haces moleculares viajan en un camino prácticamente libre de colisiones hasta que llega ya sea al sustrato o a las paredes frías de la cámara donde son condensados y son removidos de manera efectiva del sistema. [73]

Una de las características más importantes de MBE es la naturaleza del haz del flujo de masa hacia el sustrato. Es importante considerar que el valor admisible de la presión total del gas residual en el cámara de vacío debe de asegurarse para preservar la naturaleza del haz del transporte de masa. El valor más alto de la presión de gas residual se puede estimar a partir de la condición de que la trayectoria libre media L_b de las moléculas del haz reactivo que penetran en el ambiente del gas residual tiene que ser mayor que la distancia desde el orificio de salida de la fuente del haz hasta la superficie del cristal (L_{os}).[73]

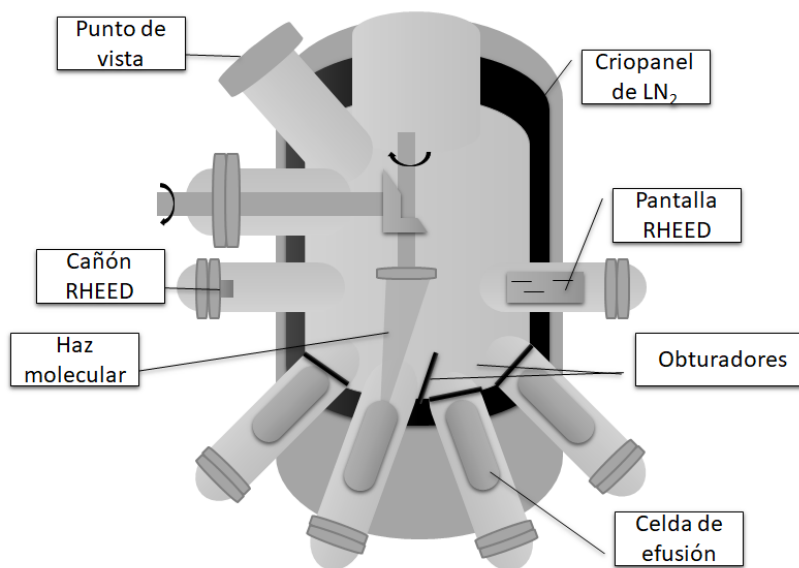


Figura 3.9. Representación esquemática del proceso de MBE

Una de las razones para la utilización de esta técnica para la fabricación de las películas es sus condiciones de trabajo altamente controladas: una limpieza extrema dentro de la cámara de crecimiento y el ultra alto vacío, por lo que ninguna partícula de polvo o de algún material no deseado estará dentro de la cámara por lo que no interferirán con el crecimiento epitaxial.

3.4.2 Deposición por láser pulsado

La deposición por láser pulsado es una técnica de deposición física de vapor llevada a cabo en un ambiente de vacío. [80]

En la **Figura 3.13** una representación esquemática de un equipo de PLD tradicional, un láser pulsado es enfocado hacia un objetivo (blanco) en donde se encuentra el material a depositar, donde cada pulso del láser vaporiza una pequeña cantidad de este creando una columna de plasma la cual es orientada hacia el sustrato donde será depositado el material. [80]

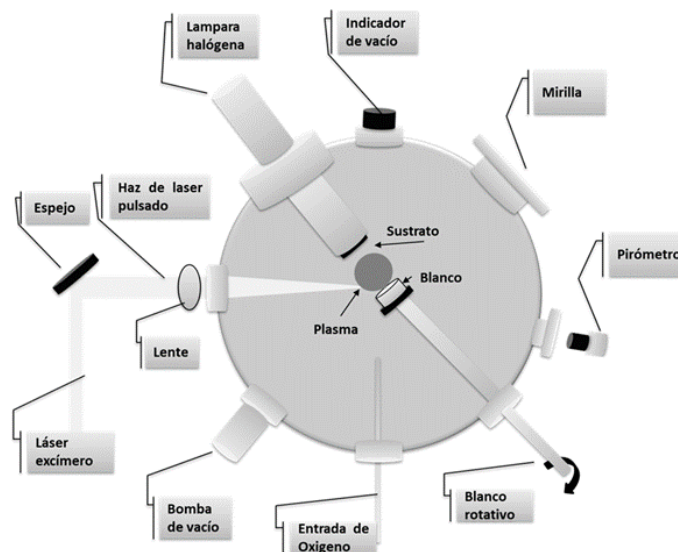


Figura 3.10. Representación esquemática de PLD

La aplicabilidad y aceptación de PLD en la investigación y crecimiento de películas delgadas, recae en la simplicidad de su implementación, así como una variedad de características que hacen que resulte atractivo para el crecimiento de películas de materiales complejos: [80]

1. Transferencia estequiométrica del material desde el blanco,

2. Generación de especies energéticas,
3. Reacción hipertérmica entre los cationes ablacionados y el gas de fondo en el plasma de ablación y,
4. Compatibilidad con presiones de fondo que van desde ultra alto vacío (UHV) hasta los 100 bar (e incluso más).

Como se menciona en el primer punto, una de las principales ventajas de crecer películas empleando PLD en comparación con otros métodos es la transferencia estequiométrica de los constituyentes del blanco hacia el sustrato. [54]

Para esta técnica el uso de gas de fondo es necesario por dos motivos: el primero es la formación películas delgadas requiere que dentro de la cámara se encuentren especies reactivas, como pudiera ser oxígeno para el caso de crecimiento de óxidos, la cantidad de gas necesario para la formación de la fase dependerá de la estabilidad termodinámica de la fase deseada. Además, el gas de fondo también se puede utilizar para reducir las energías cinéticas de las especies sometidas a ablación. [80]

A pesar de ser una técnica mucho más sencilla y económica en comparación con MBE, PLD es capaz de obtener películas delgadas con una alta pureza, la cual dependerá de la pureza del material utilizado como blanco. [54]

Las desventajas incluyen la probabilidad de ablación por gotas y el hecho de que las películas delgadas homogéneas sólo pueden ser obtenidas en tamaños de sustrato pequeños (4 y 8 pulgadas en laboratorio y uso industrial respectivamente) [54].

Dentro del desarrollo de los semiconductores de banda ancha, PLD ha tenido una gran contribución ya que a pesar de que las películas que usualmente se obtienen mediante esta técnica no terminan teniendo la suficiente calidad para ser utilizados en dispositivos, las propiedades alcanzadas con esta técnica son equivalentes a las obtenidas por técnicas más costosas. [80].

3.4.2 Síntesis hidrotermal

El nombre de hidrotermal tiene sus raíces etimológicas de origen geológico, *hidro* de origen griego que significa agua y *thermos* que significa caliente, lo que hace referencia a la acción del agua, la temperatura (y la presión) a los cambios sobre la corteza terrestre dando lugar a la formación de diversas rocas y minerales. Esta técnica surgió en el siglo XIX para estudiar la formación de rocas y minerales al replicar las condiciones existentes debajo de la corteza terrestre, y fue popularizada por científicos de materiales en los años 40s. Usualmente suele referirse a cualquier reacción heterogénea en la presencia de solventes acuosos o mineralizantes sometidos a presiones y temperaturas relativamente altas con el fin de disolver y recrystalizar materiales que son insolubles en condiciones normales. [81]

El método hidrotermal se basa en la solubilidad de aniones y cationes en agua o en algún solvente o mineralizador, a presiones y temperaturas controladas (generalmente elevadas). Estos reaccionan para formar partículas, y el crecimiento de estas puede ser manipulado con el control de la temperatura, la presión, concentración de los reactivos, entre otros, lo cual provoca las condiciones idóneas para disolver y recrystalizar materiales que bajo otras condiciones son relativamente insolubles [82]

La mayoría de los métodos químicos húmedos poseen varias desventajas: 1) tiempo de procesamiento prolongado, 2) Costo de los químicos empleados elevados, 3), requieren de alguna adaptación experimental especial y 4) En algunos casos el proceso de sinterización o recocido largos para obtener el producto deseado. [83]

La técnica hidrotermal, en comparación con otras técnicas convencionales, ofrece las siguientes ventajas:

1. Los compuestos con elementos con estados de oxidación que son difíciles de obtener se pueden lograr por el método hidrotermal (por ejemplo, óxido de cromo (IV) ferromagnético).
2. Resulta útil para las denominadas fases de baja temperatura, como el, α -cuarzo, α -berlinita y entre otros.
3. Para la síntesis de compuestos metaestables, para los sub-yoduros de telurio (α -TeI, β -TeI y Te₂I), el método hidrotermal es único. [81]

En la actualidad la necesidad de utilizar tecnologías que sean seguras para el medio ambiente, así como el uso consciente de la energía hacen de esta técnica ocupa un lugar único en la ciencia y tecnología actuales. [81]

La gran mayoría de los autores están de acuerdo en que la síntesis debe de llevarse a cabo a presiones superiores a 1 atm y temperaturas arriba de los 100°C, y lo que lleva a las otras dos condiciones, en soluciones acuosas en un sistema cerrado [81]. No hay realmente especificaciones de temperaturas o presiones a las cuales trabajar, incluso en algunos trabajos reportados se tiene condiciones hidrotermales a una temperatura menor de los 100°C y a 1 atm de presión. Por lo que una definición apropiada de una reacción hidrotermal propuesta por Byrappa es “cualquier reacción química heterogénea en presencia de un solvente por encima de la temperatura ambiente y una presión superior a 1 atm, en un sistema cerrado”. [81]

En la comunidad científica aún se tienen ciertas discrepancias con la definición de esta técnica, pero en este trabajo se trabajará con la ya mencionada.

En la síntesis hidrotermal se utiliza estrictamente agua como solvente, por otro lado, cuando se utilizan medios acuosos diferentes, siendo los más comunes los solventes orgánicos como el alcohol, glicol, tolueno, etc., adquiere el nombre de síntesis solvotermal. [82] El término solvotermal fue introducido por primera vez en 1971 por químicos franceses, siendo los químicos los que lo utilizan con mayor frecuencia. [81]

Junto con la temperatura y la presión, la elección del solvente es de suma importancia, ya que gracias a este se logrará la solubilidad del compuesto deseado. En los primeros experimentos con esta técnica el agua fue el solvente más utilizado, aunque en la actualidad muchos materiales no son solubles en este compuesto, incluso en temperaturas supercríticas, y debido a esto, los cristales obtenidos de estos experimentos no superan las centésimas de milímetros. [81]

En la **Tabla 3.7** se muestra la acción de un fluido hidrotermal sobre materiales de estado sólido.

Tabla 3.7 Acción de un fluido hidrotermal sobre materiales de estado sólido.

Clasificación	Acción	Aplicación
Medio de transferencia	Transferencia de energía cinética, formación de calor y presión, etc.	Erosión, mecanizado, abrasión.
Adsorbato	Adsorción/desorción en la superficie	Dispersión, difusión superficial, catálisis, cristalización, sinterizado, intercambio iónico
Solvente	Disolución/Precipitación	Síntesis, crecimiento, purificación, extracción, modificación, degradación, etching, corrosión, etc.
Reactivo	Reacción	Formación/Descomposición (hidratos, hidroxidos, oxidos), corrosión, etc.

Las propiedades termodinámicas y de transporte que posee el agua en condiciones supercríticas son notablemente diferentes que la misma a condiciones ambientales. Como resultado de la caída de la polaridad del agua, la movilidad molecular incrementa debido a una disminución de la viscosidad del solvente (η), mientras que los drásticos cambios de la hidratación iónica son producidos por la disminución de la constante dieléctrica (ϵ) y la densidad (ρ).

Tabla 3.8 Valores de ϵ_r, ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), η ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) del agua a temperatura y presiones elevadas (críticos)[81]

P (MPa)	Parámetro	T (°C)					
		200	250	300	350	400	450
10	ϵ_r	35.1	27.4	20.4	1.2	1.2	1.2
	ρ	0.871	0.806	0.715	0.045	0.038	0.034
	η	0.136	0.108	0.087	0.022	0.025	0.027
20	ϵ_r	35.3	28.0	21.2	14.1	1.6	1.4

	ρ	0.878	0.816	0.733	0.600	0.101	0.079
	η	0.139	0.110	0.091	0.070	0.026	0.028
30	ϵ_r	35.9	28.4	22.0	15.7	5.9	2.1
	ρ	0.885	0.826	0.751	0.646	0.357	0.148
	η	0.141	0.115	0.097	0.080	0.062	0.039

El aparato utilizado para realizar la síntesis hidrotermal es conocido como autoclave y el diseño de cada autoclave depende individualmente de cada objetivo y tolerancia de los proyectos, pero como mínimo requisito deberán de contar con las siguientes características: [81]

1. Inerte ante la presencia de ácidos, bases o agentes oxidantes.
2. De suficiente longitud para obtener el gradiente de temperatura deseado
3. A prueba de fugas y con la capacidad de alcanzar la temperatura y presión requeridas.
4. Debe de ser lo suficientemente resistente para soportar experimentos de alta presión y temperatura durante un período prolongado.

En la **Figura 3.11** se muestra un esquema de una autoclave utilizada para síntesis hidrotermal con sus componentes.

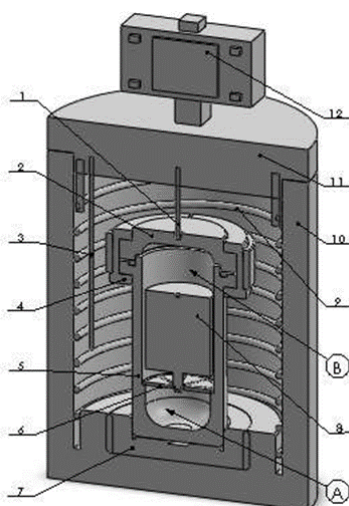


Figura 3.11 Esquema de una autoclave para síntesis hidrotermal: 1-termopar de autoclave, 2-tapa de autoclave, 3-termopar de horno, 4-junta, 5-carcasa de autoclave, 6-mantel, 7-placa de metal, 8-recipiente de muestras, 9-elementos calefactores, 10-carcasa de aislamiento del horno, 11 -tapa del horno, 12 módulos de potencia del dispositivo y parámetros de control, A-zone A, B-zone B. [82]

Conocer y medir las condiciones de crecimiento de cualquier técnica es esencial para lograr buenos resultados, por lo que colocar los aditamentos adecuados para este propósito en la autoclave es de suma importancia. Las temperaturas en experimentos hidrotermales se miden utilizando termopares que se clasifican según el par de metales, como termopares de metales nobles y termopares de metales base. Estos termopares se seleccionan dependiendo del rango de temperaturas a los que será sometido la autoclave [83-85]

Desde la época de los 70s gracias al desarrollo de la tecnología del procesamiento de materiales cerámicos, el desarrollo de materiales vía síntesis hidrotermal tuvo un aumento en el interés de la comunidad científica. [81] Para el óxido de galio desde los 80s se realizan investigaciones por medio de síntesis hidrotermal y para 2021 se mantiene en constante crecimiento tal como se muestra en la **Figura 3.12**





Figura 3.12 Publicaciones realizadas (y acumuladas) de 1982 a 2021 sobre síntesis hidrotermal para Ga₂O₃

3.4.3 Sol-Gel

La tecnología del sol-gel, debido a su bajo costo y simplicidad ha ganado popularidad en la fabricación de cerámicos y vidrios; de igual manera se ha probado como un método viable y de bajo costo en la fabricación de óxidos multi-compuestos y películas delgadas. [86]

El sol-gel es una técnica química que es iniciada con la síntesis de una suspensión coloidal (sol) e hidrolisis y la condensación de este hasta formar un material sólido (gel).[87]

Un coloide es una suspensión en donde la fase dispersa es tan pequeña (< 1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, por lo que el ímpetu de esta fase es lo suficientemente pequeña como para presentar un comportamiento Browniano. [87].

En el proceso de sol-gel los precursores para preparar un coloide, consisten en metales o metaloides rodeados de varios ligandos. Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos metaloorgánicos, los cuales poseen un ligando unido a un átomo metálico o metaloide. Estos son precursores que se utilizan con mayor frecuencia dado que reaccionan fácilmente con el agua. A la reacción que ocurre se le llama hidrolisis, ya que un ion hidroxilo se une a un átomo metálico [87].

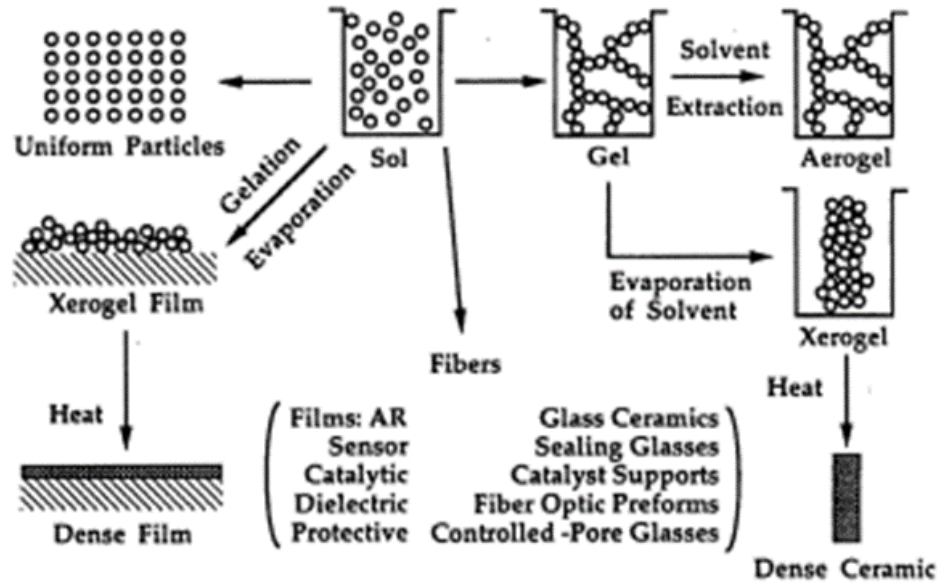


Figura 3.13 Esquema general del proceso de sol-gel [87]

De acuerdo con la **Figura 3.13** el proceso de sol-gel comienza con un sol (la solución del precursor), el cual pasa a ser un gel difásico en donde aún se encuentra una fase líquida con la fase sólida, por lo que se debe de utilizar algún método para eliminar la primera, esto se puede hacer por diferentes técnicas: evaporación, sedimentación, centrifugación, etc. Posteriormente pasa por un proceso térmico, en el cual el control y el manejo de la temperatura mejora sus propiedades estructurales y mecánicas. [87]

3.5 Técnicas de caracterización

Con el fin de obtener información sobre las propiedades de las películas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ y ZnO se realizará una caracterización mediante técnicas ópticas, eléctricas y estructurales. Una vez lograda esta caracterización se analizarán e interpretarán de manera individual y en conjunto los resultados obtenidos [88]

3.5.1 Caracterización Estructural

Al trabajar con un material y en específico con una fase de este, es necesario asegurar que al obtener las películas delgadas sean efectivamente del material deseado mediante una

caracterización estructural, es decir conocer su tipo, estructura cristalina, número, forma y disposición topológica de fase, es fundamental.

3.5.1.1 Cristalografía de rayos X

Desde el descubrimiento de los rayos X por el físico alemán Wilhelm Conrad Roentgen en 1895 han formado parte de una variedad de tareas relacionadas a la imagenología a pasos agigantados, desde la radiología de imagen a los pocos meses de ser descubiertos y en 1912 Max Von Laue deduce que si los rayos X poseen una longitud de onda similar al espacio entre los planos atómicos del cristal, entonces sería posible difractar rayos X a través de él y en consecuencia determinar el arreglo atómico de la estructura cristalina de diversos materiales. [89, 90]

Los fotones de los rayos X son un tipo de radiación electromagnética que tienen longitudes de onda de 0.01 a 10 nm, lo cual hace posible dos cosas, una es que puede pasar a través de centímetros de la mayoría de los materiales y formar una imagen descriptiva y la segunda es que la longitud de onda de los rayos X es semejante a los espacios intermoleculares (o atómicos) de diversos materiales lo que significa que puede determinar su estructura y a este fenómeno se le conoce como dispersión coherente la cual es un tipo de interacción no destructiva que puede ser utilizada para obtener imágenes que apoyen a la determinación de estructura cristalina del material. [90]

Un sólido puede ser categorizado en tres grupos (Figura 3.14):[91]

1. **Cristalino:** Sus átomos se encuentran ordenados de manera periódica a través de todo el sólido.
2. **Policristalino:** Se encuentran delimitados por regiones llamadas *límites de grano*, en donde la orientación periódica de los átomos cambia de orientación.
3. **Amorfo:** No poseen una estructura atómica definida.

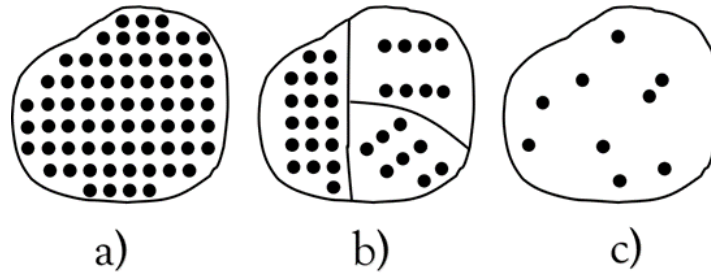


Figura 3.14. Ilustración representativa de las diferencias entre a) cristalino, b) policristalino y c) amorfo.

Se puede decir al observar la **Figura 3.14** que un cristal puede definirse como el conjunto de átomos ordenados periódicamente a través de tres dimensiones y a esto se le conoce como red cristalina, siendo la periodicidad el rasgo característico de todo cristal. [92, 93]. Esta red cristalina puede ser representada matemáticamente mediante los llamados parámetros de red que son el conjunto de tres vectores de traslación denotados por a , b y c , vía la ecuación (3) donde p , q y s son números enteros:[92]

Los parámetros de red incluyen también a tres ángulos llamados α , β , γ y la celda unitaria, siendo esta última la porción más simple de una estructura cristalina que al duplicarse por medio de los vectores de traslación reproduce en su totalidad al cristal sin dejar huecos.[93]. Esta simetría translacional es la base de la difracción de rayos X en los cristales. [94]

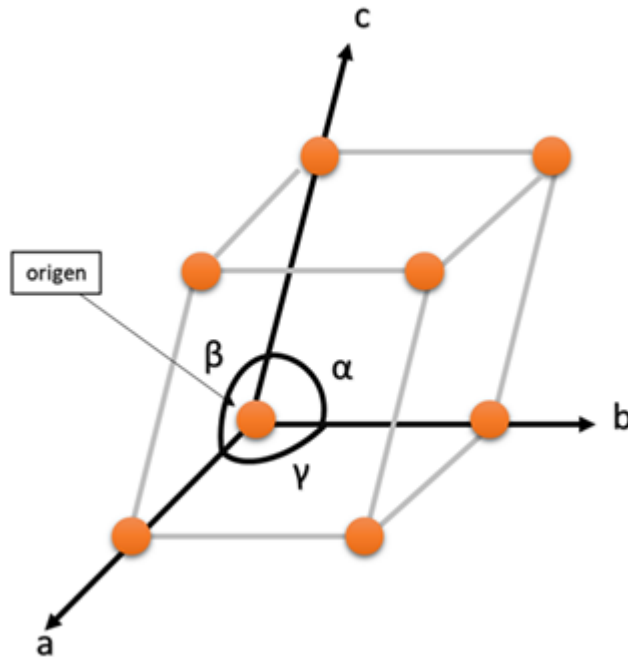


Figura 3.15. Representación de los parámetros de red de una celda unitaria

A partir de esta celda unitaria mediante la variación de a , b , c y de α , β , γ se obtienen siete sistemas cristalinos distintos, los cuales se muestran en la **Tabla 3.7.** [92]

Tabla 3.7. Los siete sistemas cristalinos [94]

Sistema cristalino	Parámetros de Red	Sistema cristalino	Parámetros de Red
Triclínica	$a \neq b \neq c$	Hexagonal	$a = b \neq c$
	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$		$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	Romboédrica	$a = b = c$
	$\alpha = \gamma = 90^\circ ; \beta \neq 90^\circ$		$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Ortorrómica	$a \neq b \neq c$	Cúbica	$a = b = c$
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tetragonal	$a = b \neq c$	
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

En 1848 Auguste Bravais, demostró que si son colocados puntos discretos en cada una de las esquinas de la celda unitaria de los siete sistemas cristalinos se obtienen un máximo de 14 variaciones diferentes, conocidas como redes de Bravais. [93, 94]

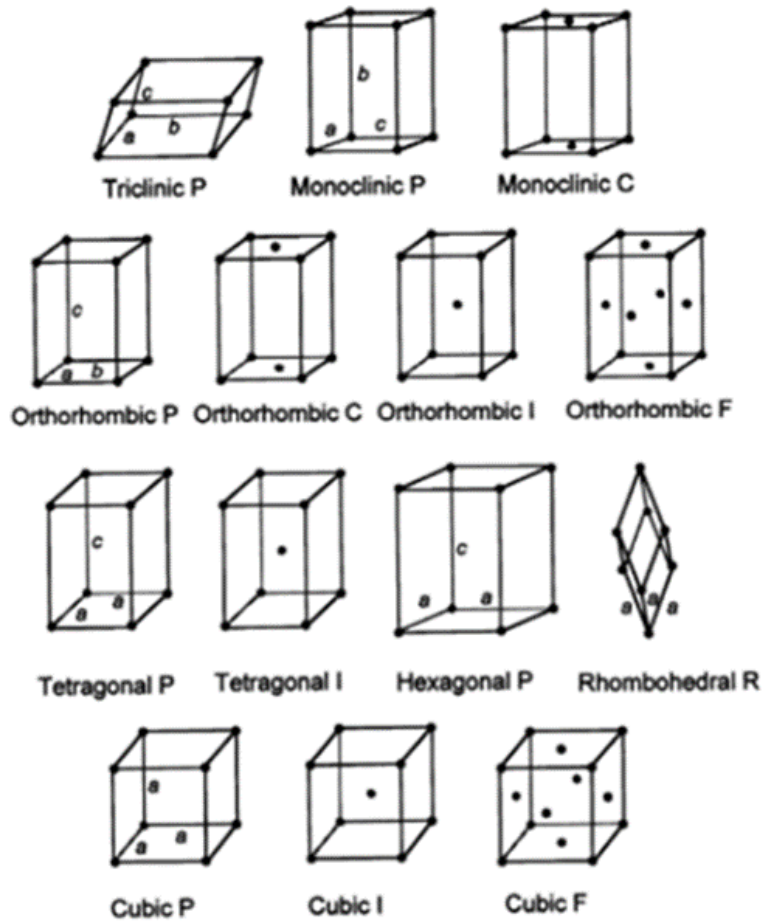


Figura 3.16. Redes de Bravais [93]

Para el estudio de la difracción a través de un sólido cristalino se tiene que considerar que este no es más que un conjunto de planos cristalinos que a su vez son planos matemáticos, que pueden o no interceptar los núcleos de x cantidad de átomos que se encuentran distribuidos periódicamente a través del medio cristalino y aquellos que son paralelos entre sí forman la

llamada familia de planos. Estos planos se designan mediante los índices de Miller, denotados habitualmente por (h, k, l) para una estructura cúbica [94].

Para poder determinar la estructura cristalina de un material es necesario conocer su grupo espacial y las coordenadas de las redes de Bravais, esta información puede ser proporcionada mediante difracción de rayos X. Esto se debe a que se obtiene una secuencia específica de los picos de difracción producidos por las redes de Bravais al realizar la difracción. Las posiciones angulares de estos picos están definidas por la ley de Bragg [94]

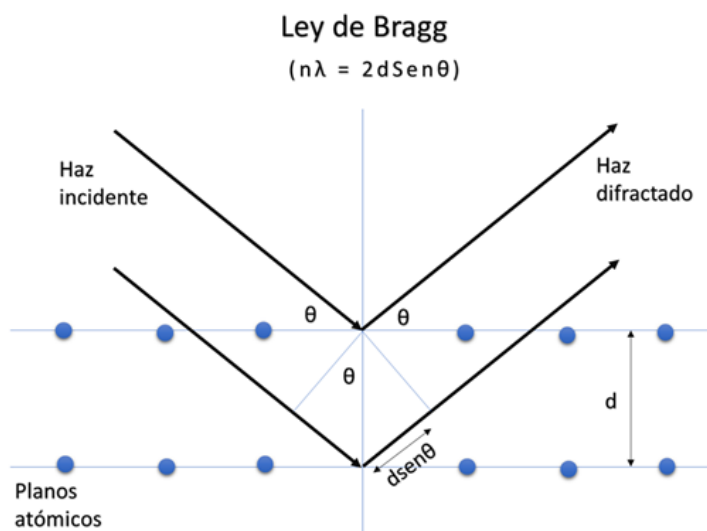


Figura 3.17. Representación de la ley de Bragg

Al indexar correctamente un patrón de difracción, es decir atribuir un índice de Miller a cada pico de difracción, proporciona información acerca de la red y de la forma de la celda unitaria, al determinar los picos de difracción permite obtener los parámetros de red a , b , c y α , β , γ . Esta información es la huella dactilar de los materiales, por lo que son utilizados para determinar la identidad de una muestra.[94]

Esta técnica está basada en la dispersión elástica de los rayos X de la materia. Debido a la propia naturaleza de los rayos X, las dispersiones provenientes de una muestra pueden interferir unas con otras y la intensidad es determinada por la longitud de onda y el ángulo con el que inciden los rayos con la disposición atómica de la estructura de muestra analizada, a la

distribución existente entre los rayos dispersados se le denomina patrón de difracción de rayos X y al analizarlo se obtiene información de la estructura del material a nivel atómico.[95]

En la mayoría de los equipos de difracción de rayos X se utiliza una longitud de onda de 1 Å, debido a que es equiparable a la distancia interatómica de las estructuras analizadas. De manera experimental la ley de Bragg puede ser aplicada al utilizar rayos X con una longitud de onda λ conocida y midiendo θ , puede ser determinado el espaciado d existente entre los planos del material analizado. [96]

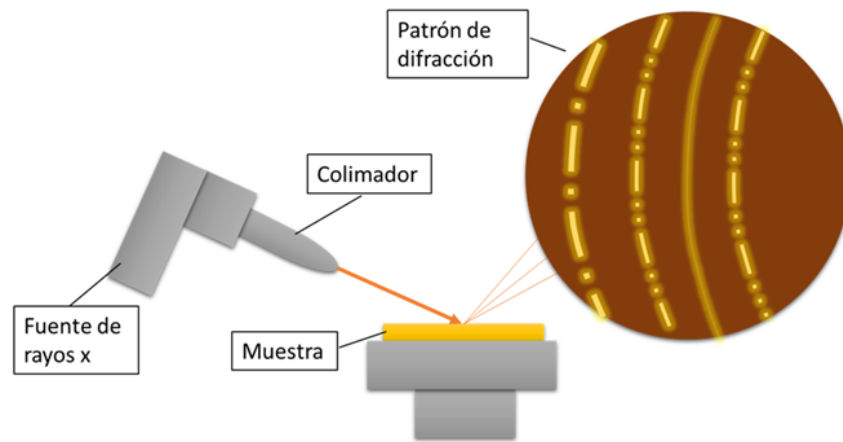


Figura 3.18. Representación esquemática de difracción de rayos X

3.5.2 Caracterización óptica

La caracterización óptica de los materiales nos brinda información importante desde sus propiedades físicas como el espesor, rugosidad, transmitancia y hasta *bandgap*. Con la finalidad de obtener esta información, técnicas como elipsometría y espectroscopia UV-Vis son utilizadas.

3.5.2.1 Elipsometría

Con más de 100 años de existencia, pero sin realmente ser utilizada hasta la década de los 90 gracias al desarrollo computacional que permitió la automatización de todos los instrumentos utilizados en esta técnica, ha alcanzado cada vez mayor potencial y con ello más aplicaciones. [97]

La elipsometría es una técnica de medición óptica caracterizada por la reflexión de la luz desde las muestras midiendo el cambio de la luz polarizada después de ser reflejada. Recibe

el nombre de elipsometría ya que la luz polarizada toma la forma de elipse al ser reflejada. En lo general estas mediciones suelen realizarse en la zona ultravioleta y visible y en algunas ocasiones en la región del infrarrojo y dos valores son obtenidos: amplitud (Ψ) y la diferencia de fase (Δ). [97]

La principal área de aplicación de esta técnica es determinar las constantes ópticas y el espesor de las películas delgadas. esto se logra al construir el modelo óptico al obtener Ψ y Δ . [97]

Aunque la principal aplicación es la capacidad de determinar el espesor de las películas medidas mediante las constantes ópticas, además es posible determinar para ultravioleta/Luz visible: Bandgap (directo o indirecto), composición, fase de la estructura; en la región del infrarrojo: Absorción de portadores libres y absorción en infrarrojo. [97]

La luz es una onda electromagnética, las cuales pueden ser descritas matemáticamente como ondas sinusoidales:

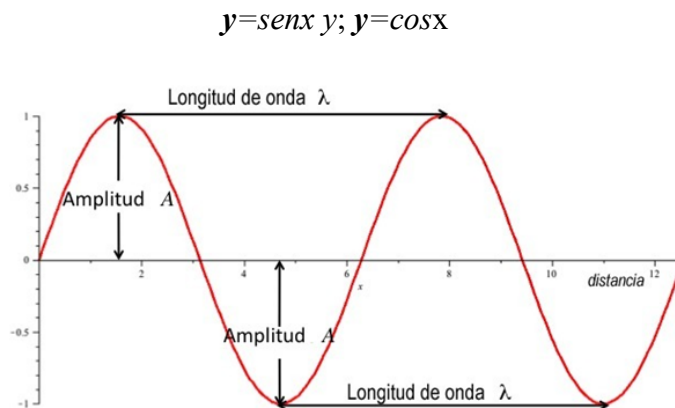


Figura 3.19. Representación de una onda.

El comportamiento de esta onda que avanza con el tiempo puede ser expresado al considerarse una onda unidimensional más simple. En primera instancia se debe de considerar que esta onda viaja a través de un eje x (positivamente) a una velocidad s, la ecuación para la onda en una posición x está dada por la ecuación: [97]

Donde la A es la amplitud de la onda, K es el número de propagación el cual se obtiene por medio de la longitud de onda λ :

De esta ecuación se deduce que K representa el número de ondas sinusoidales que encuentran en el rango de 0 a 2π . [97]

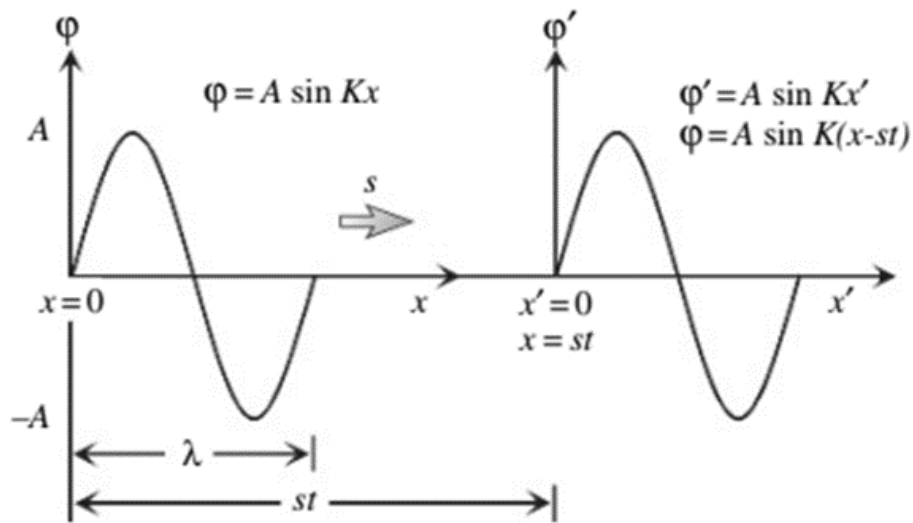


Figura 3.20. Representación de una onda unidimensional que se desplaza en el eje x a una velocidad s .

En la **b** se observa que una onda viaja a través del eje x a una velocidad s en un tiempo t , este comportamiento es descrito por la siguiente ecuación:

El tiempo que resulta necesario para que una onda viaje la distancia λ es dado por:

$$\tau = \lambda/s$$

La frecuencia ν y la frecuencia angular ω la cual, de manera similar a K , describe el número de ondas en un tiempo 2π , son descritas respectivamente por las ecuaciones:

$$\nu \equiv 1/\tau$$

$$\omega \equiv 2\pi/\tau = 2\pi\nu$$

Si la ecuación es reescrita en términos de ω , se obtiene:

Donde se observa que una onda está en función de x y t , donde en esta ecuación, se le conoce como la fase de una onda. Cuando una onda de luz es reflejada, la fase sufre un gran cambio, para representar este fenómeno en la ecuación anterior se agrega δ . [97]

La palabra polarización proviene de la palabra griega *Polos* que significa orientación, se dice que si una onda electromagnética carece de orientación está en consecuencia no se encuentra polarizada, por contrario si tiene una dirección está polarizada. Existen tres tipos diferentes de luz polarizada: Lineal, circular y elíptica. [98]

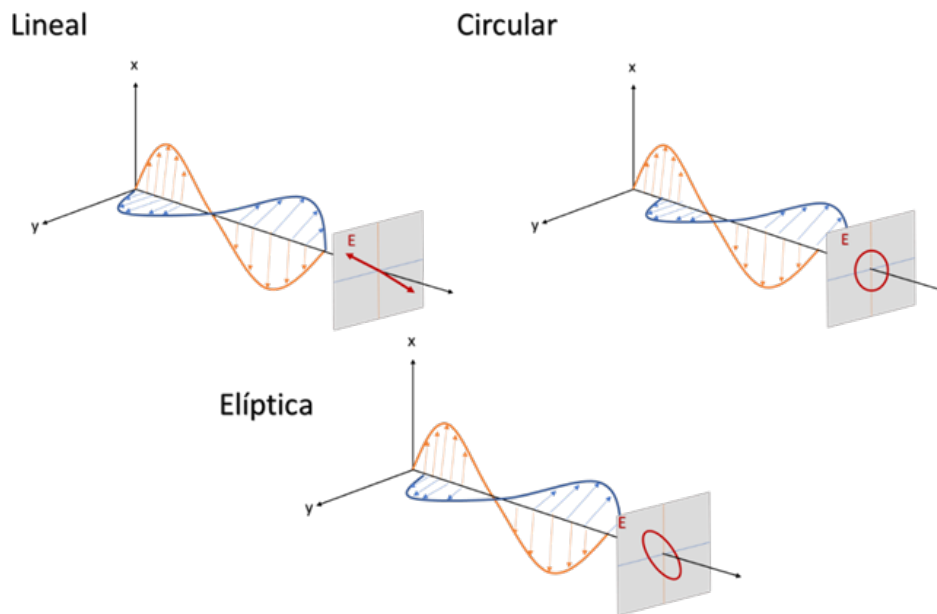


Figura 3.21. Representación de una onda de luz polarizada lineal, circular y elípticamente.

La forma más común de polarizar una onda de luz monocromática es la elíptica, si imaginamos dos ondas de luz viajando juntas que se encuentran desfasadas por cualquier valor diferente a 90° , en este caso se tiene luz polarizada elípticamente. [99, 100]

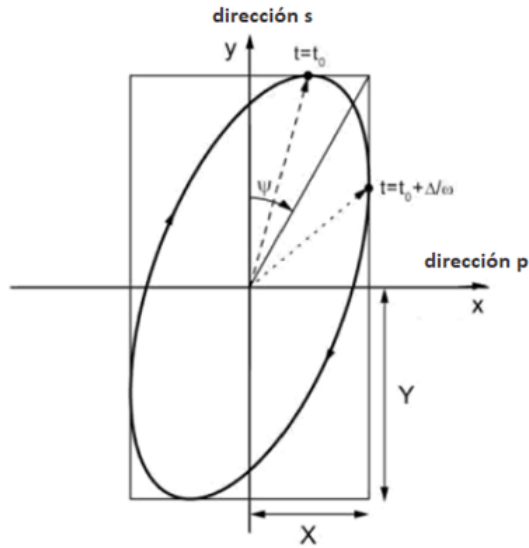


Figura 3.22. Representación de una onda de luz polarizada elípticamente, donde la dirección s es perpendicular del plano de incidencia, mientras que la dirección p es en el plano de incidencia.

Imagine un haz de luz que pasa de un medio a otro, por ejemplo, del aire a otro que no sea totalmente transparente lo que sucederá será un suceso de fenómenos a medida que la luz atraviesa esta interfase. Uno de los efectos que aparecen es que de este rayo incidente una parte se ve reflejada y la otra entra en el medio. [99]

El parámetro utilizado para este fenómeno es el índice de refracción complejo \tilde{n} , el cual consiste en el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k):

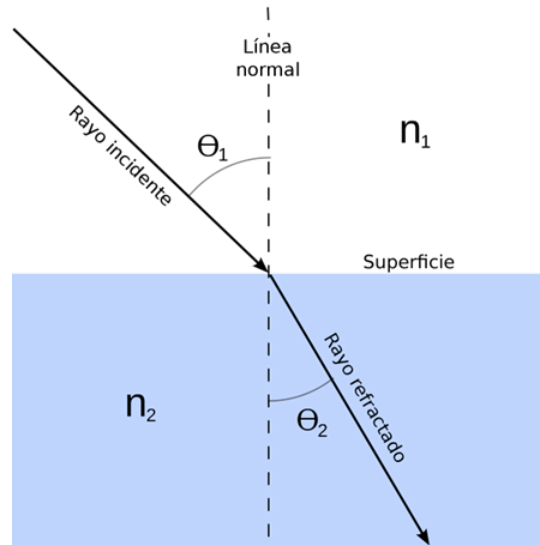


Figura 3.23. Representación de la refracción de la luz

El índice n describe la velocidad de fase de la luz a medida que viaja en un material en comparación con la velocidad de la luz en el vacío, c (3×10^{10} cm/s).

La luz que viaja en el vacío y la que viaja por el aire no cambian de manera significativa su velocidad, pero a medida que entra en un material con un índice mayor de 1 disminuye, a este valor se le designa n . En conjunto la relación que existe entre el cambio de la velocidad de luz en vacío y el valor del medio da origen al índice de refracción.[99]

$$n = c/v$$

Cuando en el medio en el que entra la luz no existe absorción de luz, el número de propagación k toma el valor de:

$$k = \frac{2\pi n}{\lambda}$$

Donde λ es la longitud de onda en el vacío. Y k es la frecuencia que indica el número de veces que vibra una onda en una unidad de distancia.[99]

Mientras que el coeficiente de extinción describe la pérdida de energía de la onda en el material. Se relaciona con el coeficiente de absorción (α) de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad k = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha$$

La luz pierde intensidad en un material absorbente de acuerdo con la ley de Beer:

De esta manera, el coeficiente de extinción(k) relaciona el grado en que la luz se degrada en un material.

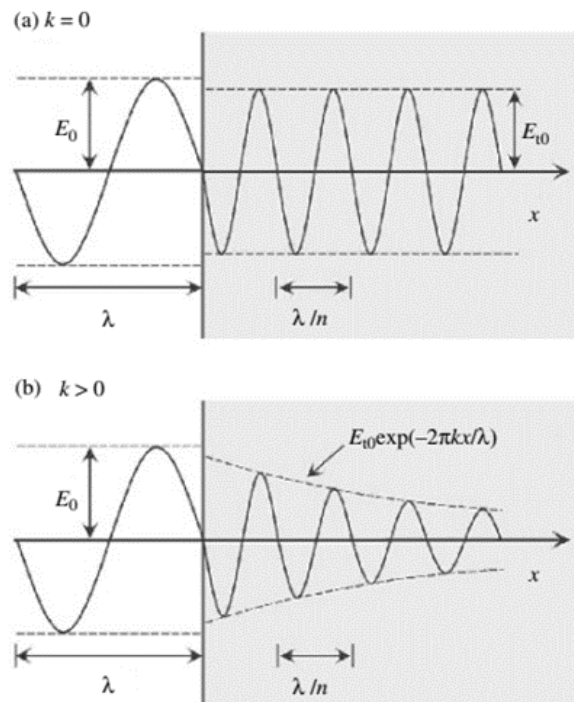


Figura 3.24. Representación de una onda electromagnética viajando en un medio no absorbente (a) y en un medio absorbente (b) [97]

Uno de los fenómenos más importantes utilizados en elipsometría es la reflexión de la luz en un material. En la **Figura 3.25** se muestra a un haz de luz polarizada linealmente que incide sobre un plano, nos referiremos a las ondas polarizadas que están en el plano de incidencia como "ondas p" y las ondas polarizadas perpendiculares al plano de incidencia como "ondas s". [99]

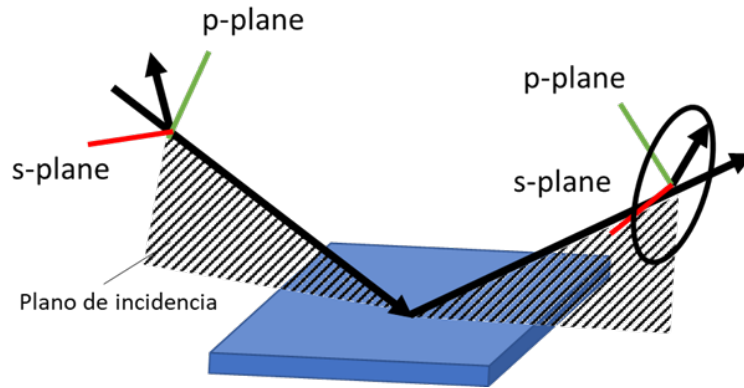


Figura 3.25. Reflexión de la luz sobre una superficie

El principal interés de la elipsometría es como los componentes p- y s- cambian sobre la reflexión o la transmisión en relación con ellos. De esta manera, el haz de referencia es parte del proceso de medición de esta técnica.

Una polarización conocida es reflejada o transmitida de una muestra y la polarización de salida es medida. El cambio que se presenta en esta será la medición de la elipsometría.

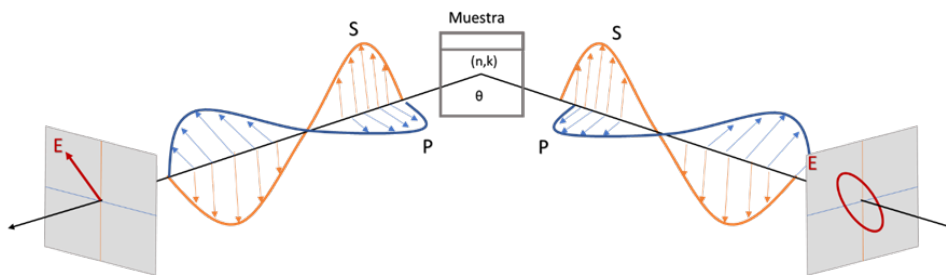


Figura 3.26. Representación de una medición por elipsometría

Para realizar este tipo de mediciones se requieren los siguientes componentes: Una fuente de luz, generador de polarización, muestra, analizador de polarización y un detector. El generador de polarización y el analizador están contruidos con componentes ópticos que manipulan la polarización: Polarizadores, compensadores y moduladores de fase. Comúnmente algunas configuraciones incluyen un analizador rotativo (RAE), polarizador rotativo (RPE), compensador rotativo (RCE) y un modulador de fase (PME). [100]

En elipsometría, la muestra es irradiada con luz polarizada linealmente en un ángulo de incidencia, y las constantes ópticas y el espesor de la muestra son obtenidos por el cambio en la polarización. La figura 3.26 muestra en principio una medición por elipsometría. [99]

Al reflejarse la luz sobre una muestra las polarizaciones -p y -s muestran diferentes cambios en amplitud y fase debido a la diferencia en la radiación del dipolo eléctrico. La elipsometría mide los valores que representan la relación entre amplitud y la diferencia de fase entre ambas polarizaciones, por lo que mide el cambio en el estado de polarización.

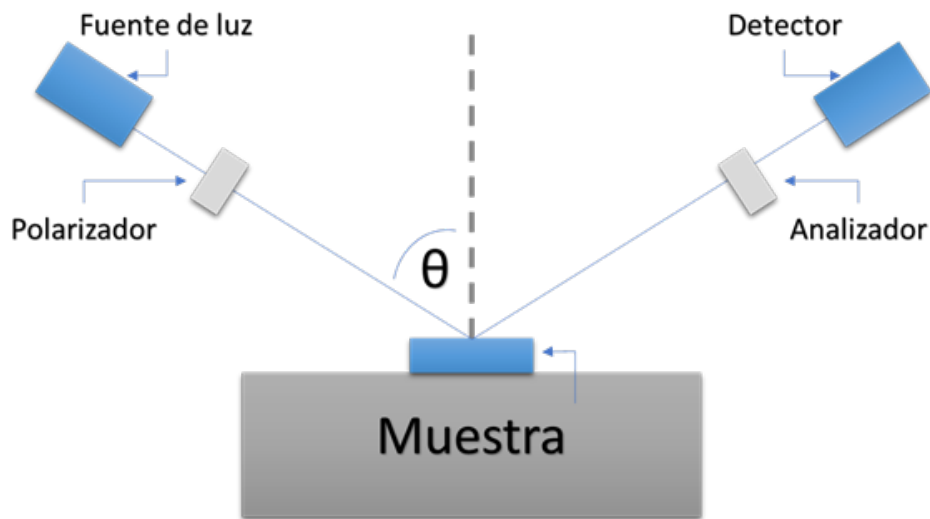


Figura 3.27. Representación esquemática de un equipo de elipsometría

La elipsometría al medir los cambios en la polarización de la luz es posible determinar las propiedades del material medido que se desean conocer, como el espesor de la película y las constantes ópticas. En el caso de un material en bulto, las ecuaciones derivadas para una reflexión pueden invertirse directamente para proporcionar las "pseudo" constantes ópticas de la medición de elipsometría [99]:

$$\langle \tilde{\epsilon} \rangle = \sin^2 \theta_i \left[1 + \tan^2 \theta_i \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right]$$

Esta ecuación asume que no existen capas en la superficie de ningún tipo, sin embargo, en cualquier material en bulto, existe, comúnmente una superficie de óxido o rugosidad, y la

inversión directa incluiría estas como parte de las constantes ópticas del material en bulto. El procedimiento más común utilizado para deducir las propiedades del material por medio de las mediciones por elipsometría, sigue en general el diagrama de flujo de la **Figura 3.28**. [99]

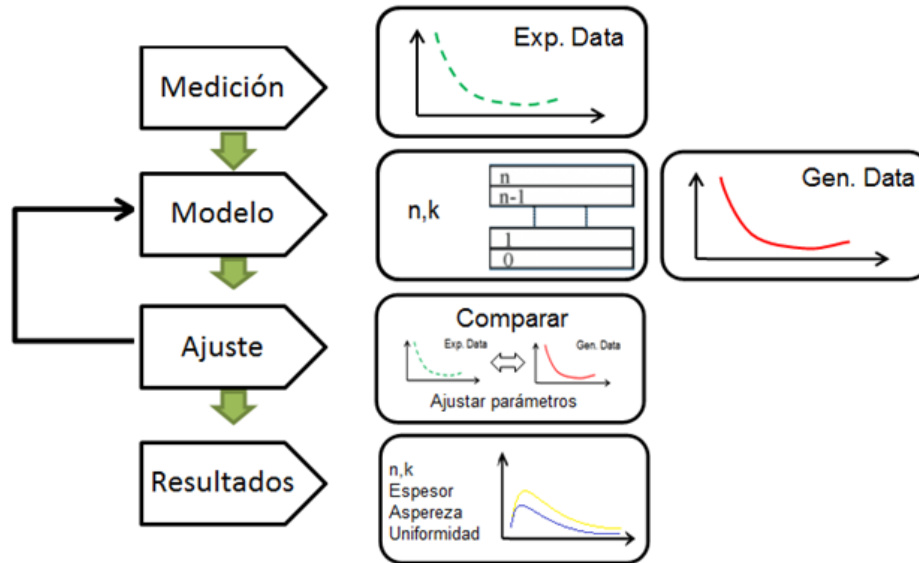


Figura 3.28. Diagrama de flujo para el análisis de datos de la medición por elipsometría.

El análisis de datos se lleva a cabo de la siguiente manera: Al realizar la medición de la muestra, es necesario construir un modelo óptico el cuál debe de describir de la mejor manera posible la composición de la muestra, por lo que es necesario tener una idea de cómo está compuesta. Este modelo será utilizado para calcular la respuesta prevista de las ecuaciones de Fresnel las cuales describen cada material con grosor y constantes ópticas. Si estos valores son desconocidos, se provee de una estimación con el propósito de un cálculo preliminar. Los valores calculados son comparados con los datos experimentales utilizando regresión. Se utiliza el *error cuadrático medio* (MSE, por sus siglas en inglés mean square error) para cuantificar la diferencia entre las dos curvas, la mejor respuesta corresponde al MSE más bajo ya que esto significa un menor error o diferencia del real. [99]

La elipsometría es usualmente requerida para medir películas cuyo espesor se encuentra en los rangos de los nanómetros a unos cuantos micrómetros. A medida que las películas se

vuelven más gruesas, la interferencia tiende a ser cada vez más difícil de resolver. En este caso son recomendables otras técnicas de caracterización. [101]

La medición de espesor requiere de igual manera que una porción de la luz viaje a través de toda la película y regrese a la superficie. Si el material absorbe luz, las mediciones por instrumentos ópticos serán limitadas a películas delgadas y semi-opacas. [101]

3.5.2.2 Espectroscopía UV-Vis

La región del espectro de UV/VIS se encuentra dentro de 190 a 400 nm (para la UV) y de 400 a 780 nm (rango visible), Para lograr obtener los espectros completos para el rango de UV/VIS, son empleados instrumentos de doble haz o multicanal. [102]

La espectroscopia UV-VIS se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que produce una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ion X, pasando ésta al estado excitado, X* y el resto de radiación es transmitida. Así analizando una u otra podemos relacionar la cantidad de sustancia activa presente en la muestra. [102, 103]

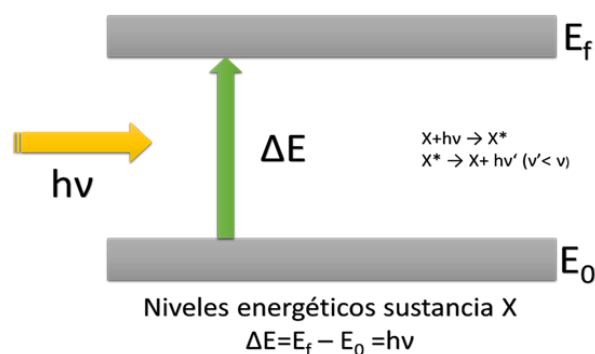


Figura 3.29. Descripción de la absorción parcial de la radiación electromagnética y la transición que se produce entre los niveles energéticos de un átomo a su estado excitado.[103]

El diferencial de energía (ΔE) es característico de cada muestra, lo que proporciona un análisis cualitativo de un analito en una muestra. Además, la cantidad de energía absorbida o transmitida es proporcional a la concentración de X. La proporcionalidad entre intensidad de luz absorbida o transmitida y la concentración de analito se define por la ley de Beer-Lambert. [102]

Los espectrofotómetros de UV/VIS consisten en una fuente de luz, un monocromador, un espejo rotatorio para generar un haz de referencia y de la muestra, un compartimiento para la referencia y la muestra y un detector. [101, 102]

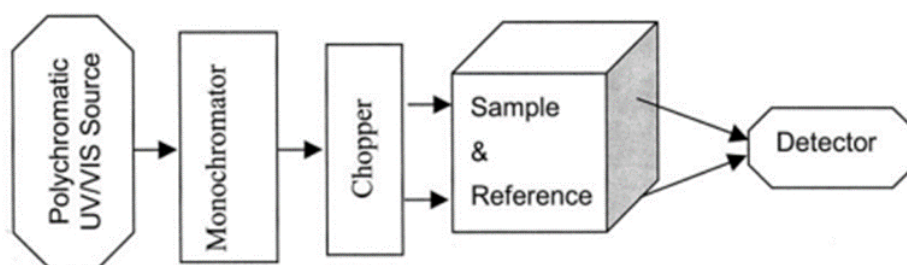


Figura 3.30. Arreglo de bloques de la configuración de un espectrómetro de UV/VIS

Las fuentes de luz utilizadas con mayor frecuencia son las lámparas de deuterio dentro de la región de 180 a 350 nm, filamento de tungsteno o lámparas de halógeno en la región de 330 a 900 nm. Una fuente de luz para obtener el rango completo son los arcos de xenon que van de los 175 a los 1000 nm.

3.5.2.2.1 Espectro electromagnético

Como se observa en la **Figura 3.31**, el espectro electromagnético abarca diferentes longitudes de onda o frecuencias. Son indicadas de igual manera las regiones espectrales principales. La forma en la que están divididas las zonas se basa en los métodos para detectar y/o generar las diferentes clases de radiación. Se puede observar que la región visible, en comparación con las otras áreas, es pequeña. En métodos de espectroscopía no solo se emplea radiación visible, sino que también utiliza radiación ultravioleta, a pesar de la incapacidad del ojo humano para detectarla se le llaman métodos ópticos.[102]

ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

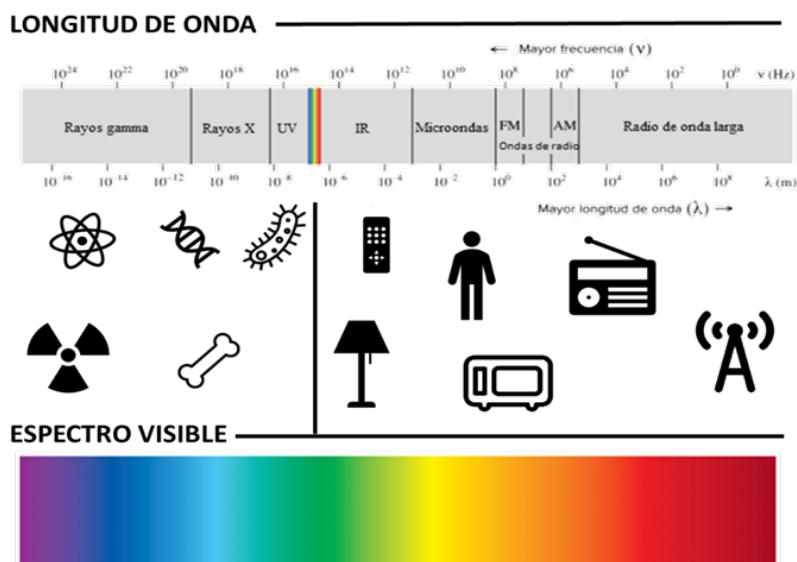


Figura 3.31. Clasificación del espectro electromagnético según su longitud de onda.

Tabla 3.8. Métodos espectroscópicos comunes basados en la radiación electromagnética

Tipo de espectroscopía	Intervalo de longitud de onda	Tipo de transición cuántica
Emisión de rayos gamma	0.005 - 1.4 Å	Nuclear
Absorción, emisión, fluorescencia y difracción de rayos X	0.1 – 100 Å	Electrón interno
Absorción ultravioleta en el vacío	10 – 180 nm	Electrones de enlace
Absorción, emisión, fluorescencia ultravioleta-visible	180 – 780 nm	Electrones de enlace
Absorción infrarroja y dispersión Raman	0.78 – 300 μm	Rotación/Vibración de moléculas
Absorción de microondas	0.75 – 375 mm	Rotación de moléculas
Resonancia de giro electrónico	3 cm	Espín de electrones en campo magnético
Resonancia magnética nuclear	0.6 – 10 m	Espín de electrones en campo magnético

En la Tabla 3.8 se enlistan los valores de la longitud de onda para las regiones del espectro que se consideran importantes para propósitos analíticos, en la última columna se

observan los tipos de transiciones nucleares, atómicas o cuánticas moleculares que sirven como base para las diferentes técnicas espectroscópicas.[102]

3.5.2.2.2 Medición de transmitancia y absorbancia

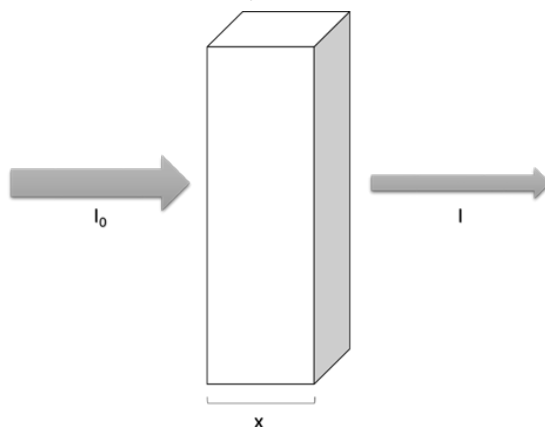


Figura 3.32. La radiación de la potencia radiante inicial I_0 es atenuada y se transforma en energía transmitida P con una longitud de trayectoria x .

Los métodos cuantitativos de absorción requieren de dos medidas: una antes de que el haz pase a través del medio que contiene el analito (I_0) y otra después (I). dos términos que se usan ampliamente en la espectrometría por absorción y que relacionan estas medidas, son la transmitancia y la absorbancia. [102]

3.5.2.2.3 Ley de Beer

La ecuación;

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

representa a la ley de Beer en él un haz de radiación monocromático paralelo de potencia I_0 choca de forma perpendicular contra la superficie del bloque. Después de atravesar una longitud x de material, que contiene n átomos, iones o moléculas absorbentes, su potencia

disminuye hasta un valor I como resultado de la absorción. Mostrando de esta manera cuánta luz absorbe el material evaluado.[102]

Sin embargo, bajo ciertas circunstancias, la ley de Beer se rompe y da una relación no lineal. Estas desviaciones se pueden clasificar en tres categorías: [102]

1. Desviaciones reales: estas son desviaciones fundamentales debido a las limitaciones de la ley misma.
2. Desviaciones químicas: son desviaciones observadas debido a especies químicas específicas de la muestra que se analiza.
3. Desviaciones del instrumento: son desviaciones que ocurren debido a la forma en que se realizan las mediciones de absorbancia.

3.5.3 Caracterización eléctrica

En este estudio se mide la intensidad de la corriente que pasa a través de las películas delgadas de β -Ga₂O₃ en función al voltaje aplicado y diferentes estímulos de luz, obteniéndose las curvas características I-V. El voltaje máximo que puede ser aplicado a las películas viene dado por el voltaje de ruptura dieléctrica del material.

3.5.3.1 Corriente-Voltaje

Las curvas I-V comúnmente representada por un gráfico o un diagrama que muestra la relación entre el flujo de corriente que pasa a través de un dispositivo electrónico, circuito, material y el voltaje aplicado en las terminales. Las gráficas obtenidas se utilizan para determinar los parámetros básicos de un dispositivo y para modelar su comportamiento en un circuito eléctrico. Al resultado de esta caracterización se le conoce como curvas I-V. [103]

Esta herramienta es utilizada para determinar y comprender los parámetros básicos de un componente o dispositivo dentro de un circuito.

Tabla 3.9. Caracterización eléctrica de corriente voltaje [104]

Método	Configuración	Señal	Información
--------	---------------	-------	-------------

I-V (corriente-voltaje)	Óhmico	I(V)	Modelo de transporte de corriente, resistividad (en régimen óhmico)
	Unión	I(V)	Modelo de transporte, altura de la barrera, factor de idealidad

Las mediciones de corriente-voltaje de los dispositivos semiconductores convencionales es quizá la medición más sencilla y rutinaria realizada, nos proporciona información valiosa sobre la calidad de los materiales utilizados. [103-105] La señal eléctrica del semiconductor se recoge a través de contactos óhmicos o Schottky, dependiendo de los parámetros a evaluar.

El análisis de "conducción óhmica" es útil para determinar el modelo de transporte del portador de carga. Por otro lado, el análisis de conducción de Schottky permite extraer los parámetros relacionados con la altura de la barrera, la resistencia en serie y el factor de idealidad del diodo. Desempeña un papel primordial debido a la gran difusión de diodos rectificadores y uniones en dispositivos eléctricos y ópticos.

La caracterización más simple I-V implica una resistencia, que de acuerdo con la ley de Ohm exhibe una relación lineal entre el voltaje aplicado y la corriente eléctrica resultante. Sin embargo, incluso en este caso, diversos factores ambientales tales como la temperatura o las características del material o de la resistencia pueden producir una curva no lineal. [105]

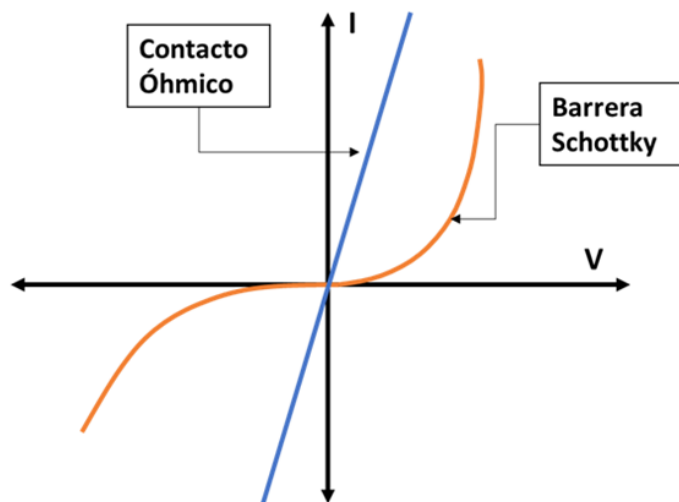


Figura 3.33 Curva I-V de un diodo Schottky y contacto óhmico.

3.5.3.1.1 Tipos de Diodos de potencia

En el caso ideal, un diodo no debería de tener tiempo de recuperación inversa. Sin embargo, el costo de fabricación de ese diodo podría aumentar. Dependiendo de las características de recuperación y de las técnicas de manufactura, los diodos de potencia se pueden clasificar en las tres categorías siguientes:

1. Diodos normales, de propósito general basados en unión p-n
2. Diodos de recuperación rápida
3. Diodos Schottky [106]

Los diodos rectificadores de propósito general tienen un tiempo de recuperación inversa relativamente grande, en el caso típico de unos 25 μ s, y se usan en aplicaciones de baja velocidad, donde no es crítico el tiempo de recuperación. Cubren especificaciones de corriente desde menos de 1 A y hasta varios miles de amperes, y las especificaciones de voltaje van de 50 V hasta 5 kV. [106]

Los diodos de recuperación rápida tienen tiempo de recuperación corto, en el caso normal menos de 5 μ s. Se usan en circuitos convertidores de CA a CD y de CD a CA, donde con frecuencia la velocidad de conmutación tiene importancia crítica. Esos diodos abarcan especificaciones actuales de voltaje desde 50 V hasta unos 3 kV, y de menos de 1 A hasta cientos de amperes. [43]

Uno de los principales problemas que enfrenta la fabricación de dispositivos de resistencia, es evitar convertirlos en diodos Schottky. Al utilizar un metal para los contactos, estos tienden a formar un contacto rectificador, lo cual dificulta la inyección de carga. Básicamente, hay dos formas de evitar los efectos de contacto para los dispositivos de resistencia: [107]

- Coincidencia de funciones de trabajo;
- Difusión de impurezas.

La coincidencia de las funciones de trabajo es utilizada a menudo en dispositivos semiconductores con la finalidad de seleccionar al metal para los contactos y que estos no

formen barreras Schottky. Esto implica que el nivel de Fermi en el metal está alineado con la banda de interés (**Figura. 3.34**).[107]

La difusión de impurezas provoca un aumento del nivel de defectos cerca de los contactos. Esto no elimina la barrera Schottky, pero la extensión de la zona de agotamiento puede reducirse lo suficiente para que las cargas puedan superar fácilmente la zona mediante tunelaje en la banda apropiada.[107]

El problema de almacenamiento de carga de una unión p-n se puede eliminar o minimizar en un diodo Schottky. Esto se logra estableciendo un "potencial de barrera" con un contacto entre un metal y un semiconductor. [108, 109, 110]

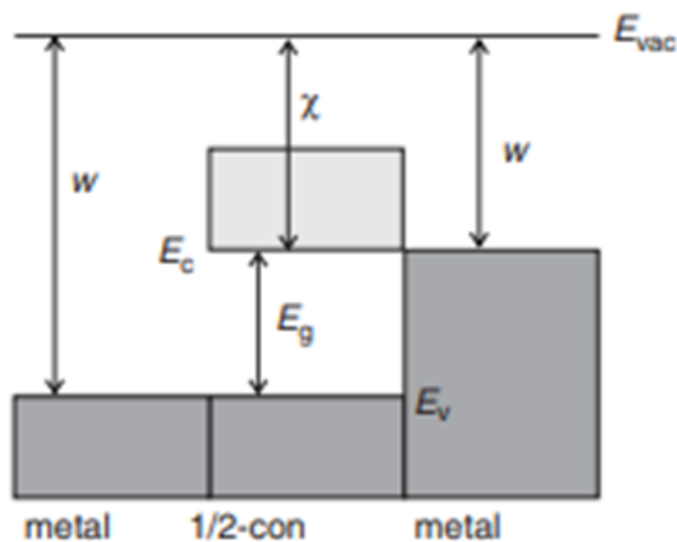


Figura 3.34. Diagrama que muestra cómo una elección adecuada de la función de trabajo de los contactos metálicos puede evitar barreras. El metal del electrodo izquierdo tiene una función de trabajo alta y esto facilita la inyección huecos, mientras que el electrodo derecho tiene una función de trabajo baja, lo que es bueno para la inyección de electrones.[108]

La barrera de potencial simula el comportamiento de una unión p-n (**Figura 3.35**). La acción rectificadora sólo depende de los portadores mayoritarios, y en consecuencia no queda exceso de portadores minoritarios que se recombinan. El efecto de recuperación sólo se debe a la capacitancia propia de la unión del semiconductor. [106]

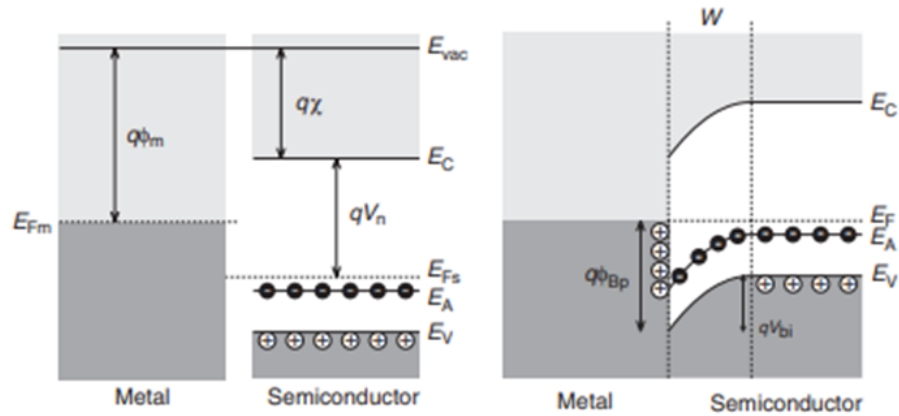


Figura 3.35 Diagrama de energía de una estructura semiconductor/metal (diodo Schottky) antes y después del contacto. [108]

Un diodo de Schottky tiene una caída de voltaje relativamente baja en sentido directo. La carga de un diodo Schottky es mucho menor que la de un diodo equivalente de unión p-n. Son ideales para fuentes de alimentación de gran corriente y alto voltaje de corriente directa. [111, 112]

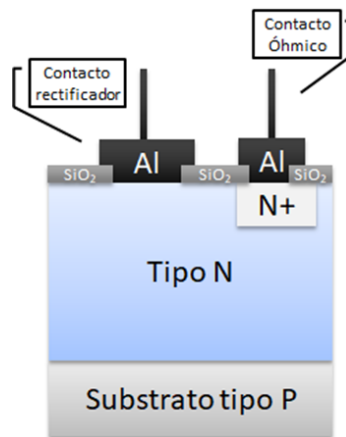


Figura 3.36. Construcción de un diodo Schottky

CAPÍTULO 4

Desarrollo experimental

“La inteligencia consiste no sólo en el conocimiento, sino también en la destreza de aplicar los conocimientos en las prácticas”

-Aristóteles

Filósofo griego

4.1 Obtención de materiales

4.1.1 β -Ga₂O₃

4.1.1.1 Crecimiento de β -Ga₂O₃ por MBE asistido por plasma

Para la fabricación de estas estructuras se crecieron películas delgadas de Ga₂O₃ en su fase β sobre cuartos de oblea de 2” de zafiro cristalino (c-Al₂O₃) con orientación en el plano (1000) mediante el proceso de MBE asistido por plasma (PA-MBE) utilizando una fuente de Ga elemental.

Los sustratos de c-Al₂O₃ fueron limpiados con acetona y limpiadas térmicamente por 15 min a 850 °C seguido de una exposición al plasma de oxígeno por 30 minutos previo al crecimiento.

La tabla 4.1 muestra las condiciones de crecimiento para las películas, todas a una presión de cámara $< 5 \times 10^{-10}$ Torr obtenida gracias a la combinación de bombas criogénicas y turbomoleculares. Mientras se llevaba a cabo el proceso las paredes fueron enfriadas utilizando nitrógeno líquido. [13]

La temperatura del sustrato de zafiro fue variada de 650 a 750°C, el flujo de O₂ de 1 a 1.5 sccm y una potencia en el plasma de 200 a 300 W, manteniendo la celda de efusión de Ga a una temperatura de 700 °C. Todas las muestras fueron crecidas durante 60 minutos y monitoreadas in situ mediante la técnica de difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED) en tiempo real. [13]

Tabla 4.1. Condiciones de crecimiento

Muestra	Temperatura de sustrato (°C)	Presión de O ₂ (sccm)	Plasma Power (W)
A	700	1	300
B	750	1	300
C	650	1	300
D	700	1.25	200
E	700	1	200
F	750	1.25	200
G	750	1	200
I	700	1.5	300
J	750	1.5	300
K	650	1.5	300

4.1.1.2 Deposición por Laser Pulsado (PLD)

Las películas delgadas de Ga₂O₃ fueron depositadas en el plano c de un sustrato de zafiro mediante la técnica de Deposición por Laser Pulsado con un láser excímero de KrF con una longitud de onda de 248 nm. Los parámetros de crecimiento de temperatura del sustrato, potencia del láser, frecuencia del pulso y tiempo de crecimiento fueron ajustados a 700°C, 300 mJ, 10 Hz y 30 minutos, respectivamente. La presión parcial del oxígeno durante el crecimiento fue variada de 1×10^{-1} a 1×10^{-3} torr con incrementos de la mitad del orden de magnitud.

4.1.1.3 Sol-Gel

Se preparó una solución precursora de concentración 0.5 M a partir de nitrato de galio hidratado (Ga(NO₃)₃ · xH₂O al 99.99%, Sigma Aldrich) en 10 mL de (2-metoxietanol al 99% Sigma Aldrich), a esta solución se agregó 300 µL de monoetanolamina (MEA al 99%, Sigma Aldrich), para obtener una relación molar 1:1 de Ga³⁺:MEA. La mezcla se agitó constantemente en reflujo durante 30 min a 60 °C. La solución se almacenó en un vial y se dejó envejecer durante 12 horas a condiciones medioambientales.

La solución precursora se depositó sobre sustratos de $\frac{1}{4}$ de oblea de zafiro de 2", los cuales se sometieron previamente a un proceso de limpieza tal y como se describe a continuación: sonicar 10 min en acetona, 10 min en isopropanol, 10 min en agua desionizada y por último secar la superficie con N_2 .



Figura 4.1. Proceso de limpieza por sonificación

Las películas se depositaron mediante spin coating, agregando 300 μL sobre la superficie del sustrato para garantizar que se cubriera toda el área del sustrato, luego se aplicó una velocidad de giro de 3000 rpm durante 30 s. A continuación, se aplicó un pretratamiento térmico a 100°C durante 10 min para evaporar el exceso de disolvente; seguido de un recocido a 250°C durante 30 min, para eliminar los componentes orgánicos, este proceso se llevó a cabo para cada capa depositada, en total se depositaron 5 capas.

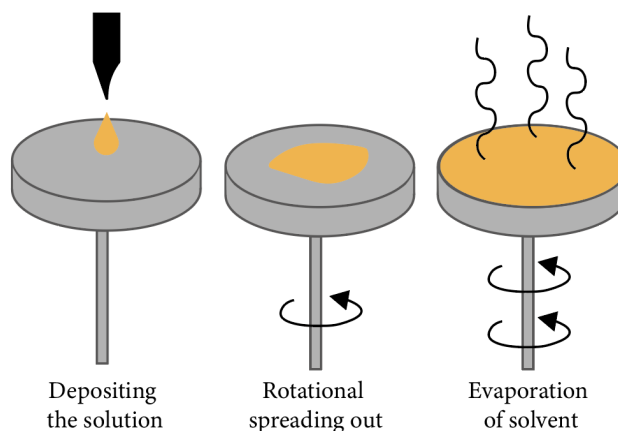


Figura 4.2 Diagrama de la deposición por spin coating

Se seleccionaron las temperaturas de recocido de 800, 900 y 1000 °C, tomando en consideración trabajos reportados de obtención de fase beta [113]. Las películas obtenidas se recoció a 3 diferentes temperaturas durante una hora en un horno de mufla.

4.1.1.4 Síntesis hidrotermal

Por medio de una síntesis hidrotermal se propuso obtener β -Ga₂O₃ de ultra alta pureza, siguiendo esta ruta:

1. Se disolvió 1.28 g de nitrato de galio (III) hidrato puro al 99.9% [Ga(NO₃)₃ × H₂O], de la marca Sigma Aldrich en 5 ml de agua desionizada.

1.28 g [Ga(NO₃)₃ × H₂O] 5 mL de agua desionizada

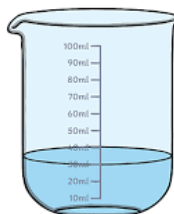


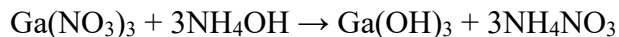
Figura 4.3. Vaso de precipitado con la mezcla de Ga(NO₃)₃ × H₂O con agua desionizada

2. Posteriormente a la solución resultante se le añadieron 0.83 mL de hidróxido de amonio (NH₄OH), con apoyo de agitación magnética a temperatura ambiente.

0.83 mL de hidróxido de amonio
(NH₄OH)



Figura 4.4. Ilustración del proceso de agitación magnética del NH₄OH



3. La solución fue transferida a un reactor autoclave de 25 ml, se selló y se calentó a 90°C durante 2 horas. Los precipitados de Ga(OH)₃ formados en la autoclave se separaron de las aguas madres mediante filtración al vacío.
4. El precipitado resultante de Ga(OH)₃ fue lavado en varias ocasiones con agua desionizada para remover reactivos residuales, después fue secado a una temperatura de 80°C durante 12 horas.
5. Finalmente, el Ga(OH)₃ se calcinó a 1000°C en una mufla durante 1 h al aire para obtener β-Ga₂O₃.



4.1.2 ZnO

Fue adquirida una película de ZnO de 500 nm de grosor con la orientación <0001> sin dopaje crecida sobre un sustrato de Al₂O₃ con las dimensiones de 10 × 10 × .5 mm, orientación <0001>, pulido por un solo lado.

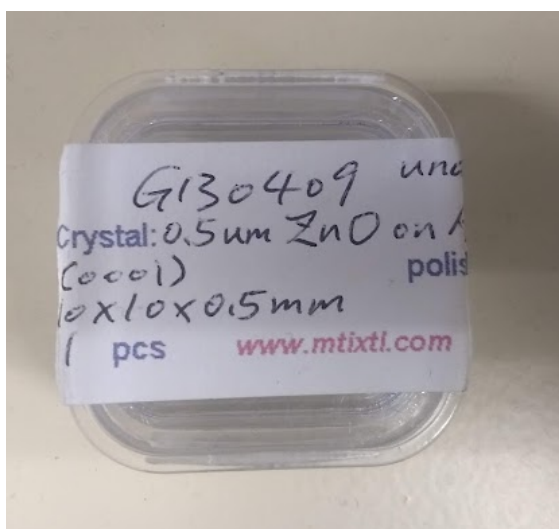


Figura 4.5. Película de ZnO crecida sobre un sustrato de Al₂O₃

4.1.2 ZnO por coprecipitación

Se preparó una solución como precursor de Zn^{2+} disolviendo 5.49 g de acetato de zinc deshidratado $[Zn (CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ en 50 mL de agua desionizada. El pH fue ajustado a 14 adicionando gota a gota una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 0.5 M en agitación constante. Los precipitados de hidróxido de Zinc $[Zn (OH)_2]$ fueron separados del licor madre por filtración al vacío. $Zn (OH)_2$ fue lavado varias ocasiones con agua desionizada y secado a 80 °C por 12 h. Finalmente, $Zn(OH)_2$ fue calcinada a 400 °C en una mufla por 2 h en el aire para obtener nanopolvo ZnO.

CAPÍTULO 5

V. Resultados y discusiones

“Es mejor debatir una cuestión sin llegar a concluirla, que llegar a una conclusión sin debatirla”

-Aristóteles

Filósofo griego

5.1 Muestras β -Ga₂O₃ por PA-MBE

Las muestras obtenidas por PA-MBE crecidas a un flujo de oxígeno de 1.5 sccm y una potencia de 300W con diferentes temperaturas de sustrato (650, 700 y 750°C) fueron analizadas con un difractómetro Bede System (XRD) para determinar si fue obtenida la fase beta. La medición de los difractogramas de rayos X se realizaron en un intervalo angular de 2θ dentro de un rango de 20° a 80° , los difractogramas resultantes son mostrados en la **Figura 5. 1**. En esta imagen pueden ser apreciados los tres picos característicos de difracción localizados en 18.9° , 38.4° y 59.2° los cuales son consistentes a los mostrados en la PDF (Powder diffraction file) No.: 43-1012 y otras 5 referencias descritas en la **Tabla 5.1** Estos picos pueden ser asignados como los planos de la fase β (-201), (-402) y (-603) respectivamente. [13, 113] Por lo que es posible determinar que las películas fabricadas de óxido de galio presentan la fase beta. También se observan tres picos que pertenecen al Al₂O₃ utilizado como sustrato en la deposición de las películas de β -Ga₂O₃, no se detecta algún otro pico que pudiera indicar la presencia de otro material.

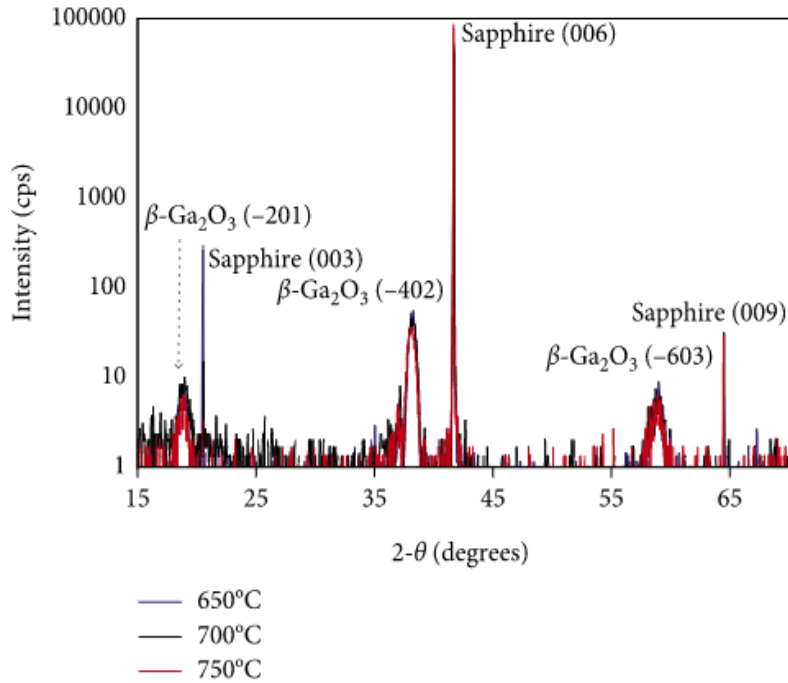


Figura 5.1. Difractograma de películas obtenidas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sobre zafiro a una potencia de 300 W y un flujo de 1.5 sccm. [13]

Tabla 5.1. Localización de los picos espectrales asociados a los planos (-201), (-402) y (-603) del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Plano del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.	[13]	[105]	[106]	[107]	[108]
(-201)	18.9°	18.89°	18.73°	~19°	18.98°
(-402)	38.4°	38.05°	38.22°	38°	38.48°
(-603)	59.2°	58.93°	58.87°	59°	59.28

En la **Figura 5.1** se muestran los difractogramas a 3 diferentes temperaturas de sustrato. Por la calidad de la imagen no es posible apreciar alguna diferencia notable entre difractogramas. En la **Figura 5.2** se muestra una versión en alta resolución del pico localizado en 38.4° donde se localiza el plano (-402) del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, donde el pico más intenso (negro)

corresponde a la temperatura de 650°C y un flujo de 1.5 sccm. Los siguientes picos (azul y rojo) corresponden a una temperatura de 700 y 750°C respectivamente con el mismo flujo. Los picos con menor intensidad corresponden a las muestras crecidas con flujo de 1 sccm. En la **Figura 5.2** se observa claramente que la temperatura del sustrato y el flujo del oxígeno desempeñan un papel clave, siendo así que la temperatura de 650°C y el flujo de 1.5 sccm genera el pico con una mayor intensidad. El pico con la temperatura de 750°C y flujo de 1.0 sccm obtuvo el pico con la intensidad más baja de las 6 películas evaluadas.

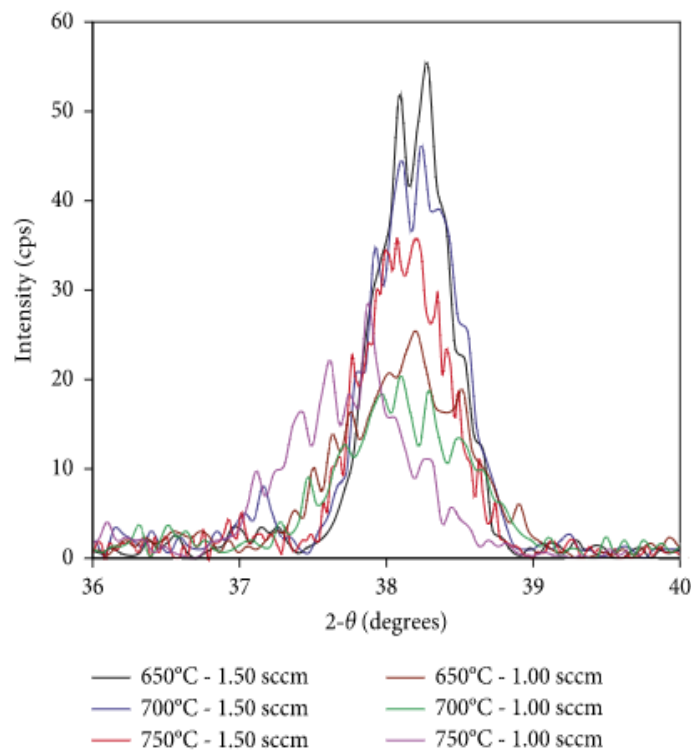


Figura 5.2 Difractograma de alta resolución de las películas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a diferentes temperaturas de sustrato y flujo de O_2 en el ángulo de 38.4° correspondiente al plano (-402) del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [13]

Los espesores y parámetros ópticos de las películas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ obtenidos por PA-MBE fueron obtenidos mediante la técnica de elipsometría espectroscópica mediante un equipo J.A. Woollam en el cual se utilizó el modelo de Cauchy.

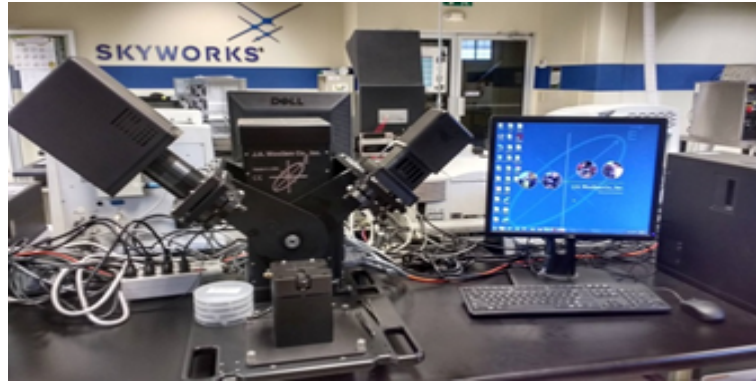


Figura 5.3 Elipsómetro J.A. Woollam - M2000

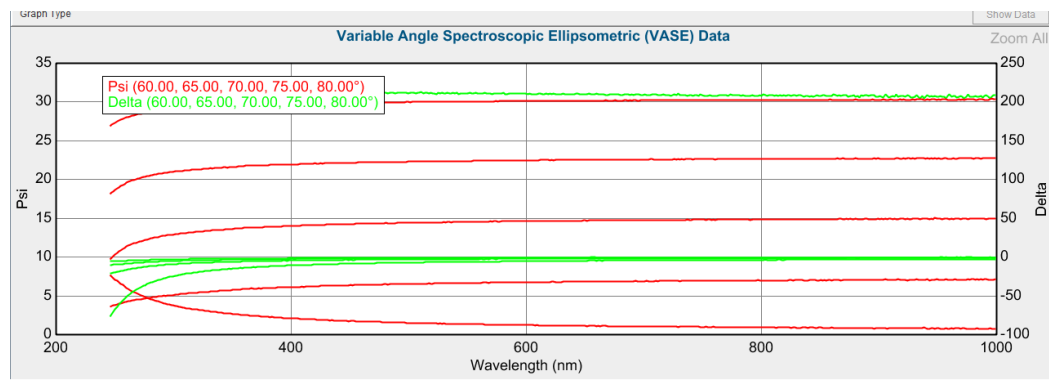


Figura 5.4 Valores de ψ y Δ obtenidos de la medición por elipsometría

Tabla 5.2 Espesores, rugosidad e índice de refracción obtenidos utilizando el modelo Cauchy

Temperatura de crecimiento	Flujo O ₂ (sccm)	Grosor	Rugosidad	n para $\lambda=632.8$ nm
650	1	13.1	0.65	1.864
700	1	12.1	0.78	1.868
750	1	11.6	1.02	1.876
650	1.5	18.8	0.54	1.875
700	1.5	17.1	0.36	1.879
750	1.5	16.7	0.48	1.873

Se crearon dos grupos de películas para evaluar los resultados, siendo el primer grupo aquellas con el flujo de 1.5 sccm y el segundo con el flujo de 1.0.

En el gráfico mostrado en la **Figura 5.5** se muestra el efecto de la temperatura sobre el grosor en las películas obtenidas con el flujo de 1.5 sccm. Para las películas a 1.0 sccm el comportamiento no se presenta en 750°C.

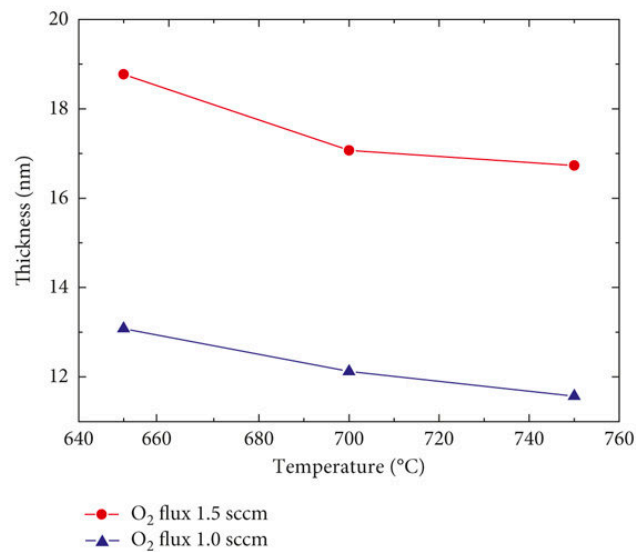


Figura 5.5 Comparación del efecto de la temperatura en el crecimiento a diferentes flujos de oxígeno.

Para conocer los espectros de transmitancia las muestras fueron analizadas con el espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2600.



Figura 5.6. Espectrómetro UV-Vis Shimadzu 2600

Se realizaron las mediciones en un rango de 200 nm a 800 nm mostrados en la **Figura 5.7**, tomando inicialmente al sustrato de Zafiro como blanco (pulido por un lado) y posteriormente las muestras crecidas a diferente temperatura y potencia. Es posible observar como la curva negra correspondiente al zafiro sin crecimiento, muestra la mayor transparencia en el rango UV-Visible. Las curvas rojas y azul representan muestras crecidas con una potencia de plasma de 300 W las cuales tienen una mayor transparencia en comparación de las curvas verde y morada correspondiente a las muestras crecidas con una potencia de plasma de 200 W. Por lo tanto, la potencia de plasma utilizada durante el crecimiento es un factor determinante en las propiedades ópticas de las películas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

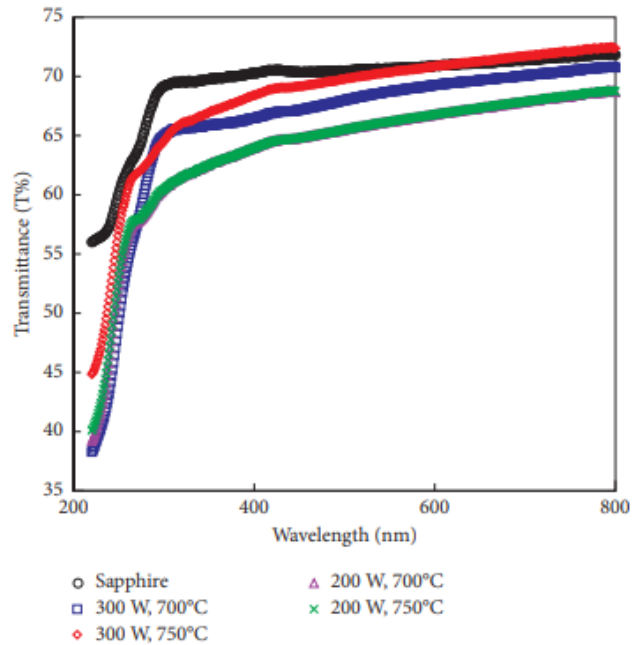


Figura 5.7 Espectros UV-Vis de sustrato de zafiro (círculos) y películas delgadas de β -Ga₂O₃ crecidas a 700 °C con potencia de plasma de RF de 200 y 300 W (azul y morado) y a 750 °C a las mismas potencias (rojo y verde)

A partir de los resultados UV-Vis, los band gap ópticos de las películas se determinaron utilizando la curva de Tauc, el cual se observa en la **Figura 5.8**. Los resultados obtenidos por el método de Tauc proporcionaron un valor de bandgap de 4.7 eV.

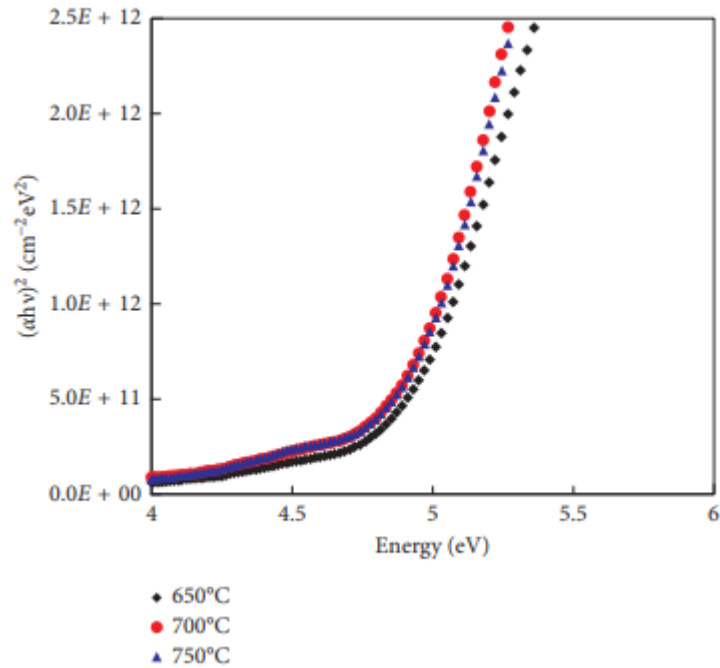


Figura 5.8 Dependencia de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ de películas delgadas de Ga_2O_3 crecidas a diferentes temperaturas de sustrato y un flujo de O_2 de 1.5 sccm.

Para estudiar los efectos de la radiación ultravioleta y visible en las películas delgadas fueron depositados contactos metálicos cuadrados de Al con un área de $70 \times 70 \mu\text{m}^2$. Entre cada par de contactos existe una distancia de $30 \mu\text{m}$, el diagrama se presenta en la **Figura 5.9**.

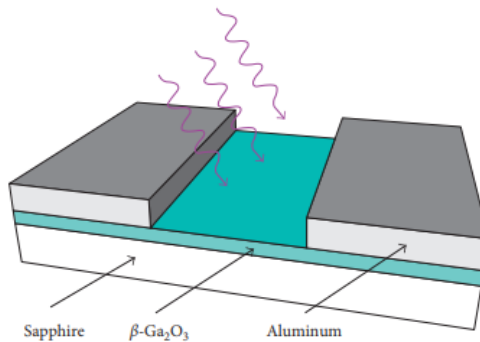


Figura 5.9. Diagrama de las estructuras fabricadas para el estudio.

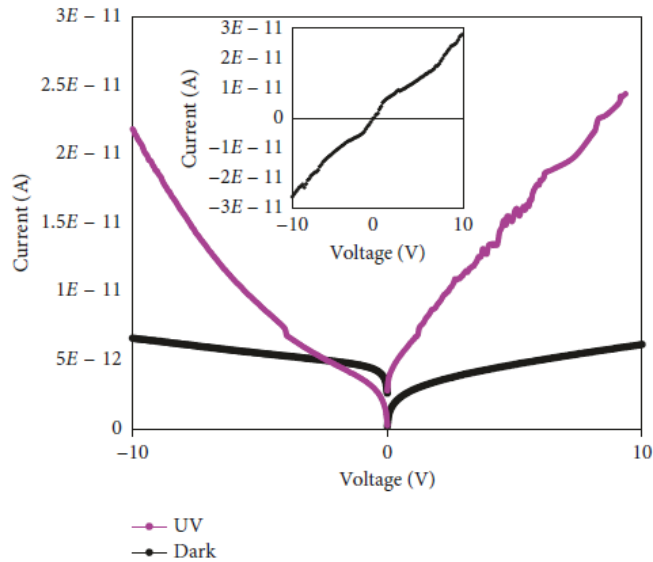


Figura 5.10 Curvas I-V de la muestra A

En la **Figura 5.10** se muestran las curvas I-V medidas en oscuridad y bajo iluminación UV de 245 nm. El recuadro (*inset*) dentro de la imagen muestra las características I-V medidas usando el dispositivo SMU1 en modo "FORCE" en voltajes positivos y como "GND" en voltajes negativos. La fotocorriente bajo la iluminación de 245 nm presenta valores de aproximadamente 5 veces mayores que la medida en oscuridad en ambas direcciones.

5.2 Muestras β -Ga₂O₃ por PLD

Se llevaron a cabo mediciones de XRD de las películas delgadas de Ga₂O₃ con la finalidad de estudiar el efecto de la presión parcial del oxígeno en el crecimiento y cristalinidad del material. La **Figura 5.11** muestra el difractograma de XRD del crecimiento de Ga₂O₃ con una presión de trabajo de 1×10^{-1} torr, se muestran tres diferentes picos en los ángulos 18.88°, 38.4° y 59.04° los cuales corresponden a los planos (-201), (-402) y (-603) de la fase beta del material.

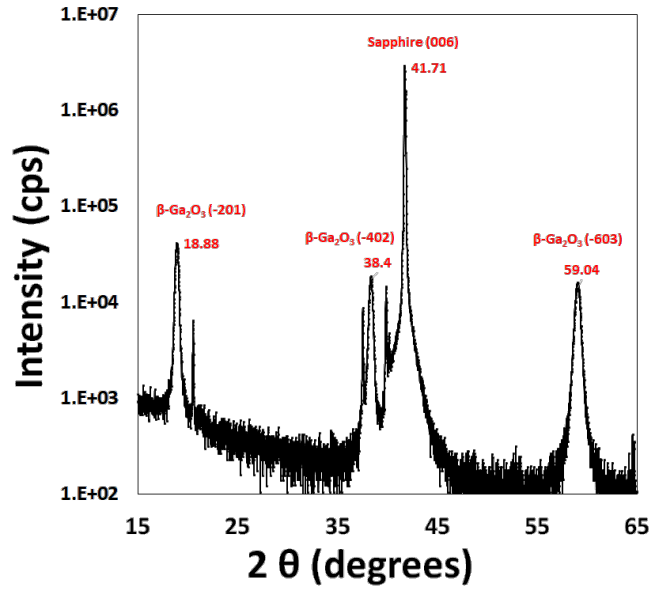


Figura 5.11 Difractograma del Ga₂O₃ crecido a una presión de trabajo de 1×10^{-1} Torr.

La **Figura 5.12** corresponde al crecimiento de las películas delgadas de Ga₂O₃ a una presión de trabajo de 1×10^{-2} torr, en estas condiciones de crecimiento las películas muestran los mismos picos característicos de la fase β-Ga₂O₃ pero hay una considerable reducción en la intensidad de estos.

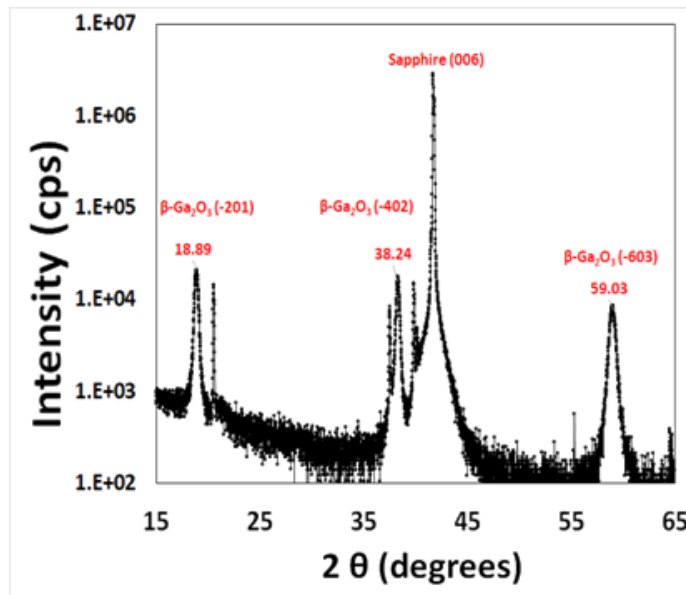


Figura 5.12 Difractograma del Ga₂O₃ crecida a una presión de trabajo de 1×10^{-2} Torr.

Las mediciones de XRD de las muestras crecidas a una presión de trabajo de 1×10^{-3} Torr son mostradas en la **Figura 5.13**, donde los picos asociados con la fase cristalina del Ga_2O_3 no están presentes, revelando la formación de un material amorfo cuando la presión de trabajo decrece.

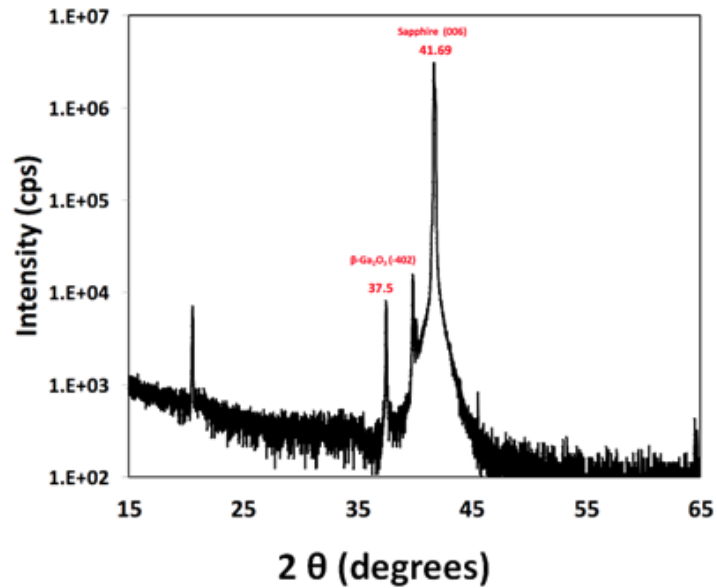


Figura 5.13 Difractograma de XRD del Ga_2O_3 crecida a una presión de trabajo de 1×10^{-3} Torr.

Un análisis de microscopia de fuerza atómica (AFM) fue llevado a cabo para estudiar la morfología y la rugosidad del material crecido. En la **Figura 5.14** (a), (b) y (c) muestran las imágenes de AFM de las muestras crecidas a una presión 1×10^{-1} , 1×10^{-2} y 1×10^{-3} torr, respectivamente. Las muestras crecidas a 1×10^{-1} muestran una rugosidad de 4.87 nm, a una presión de trabajo de 1×10^{-2} torr la rugosidad incrementó a 18.26 nm y la morfología de la superficie parece estar asociada al modelo Volmer-Weber. A pesar de que la rugosidad disminuyó a un valor de 2.24 nm en una presión de trabajo de 1×10^{-3} torr, bajo esta condición de crecimiento la cristalinidad de las películas se ha perdido.

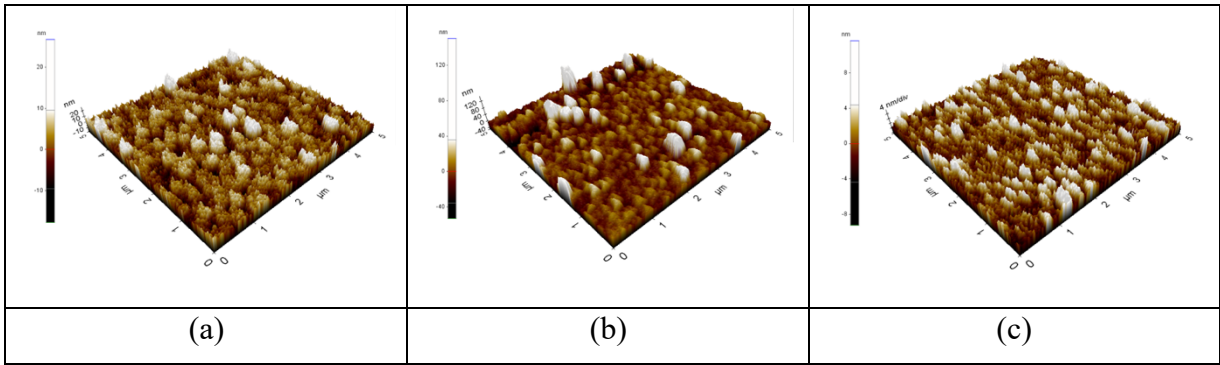


Figura 5.14. Análisis de rugosidad mediante AFM de películas delgadas de Ga₂O₃ crecidas mediante PLD a diferentes presiones.

5.3 Muestras β -Ga₂O₃ Hidrotermal

Con la intención de sintetizar óxido de galio vía hidrotermal se seleccionaron 3 temperaturas: 800 °C, 900°C y 1000°C, la primer temperatura síntesis no se encuentra reportada. Las referencias reportan la obtención de la fase a los 900°C por lo que se eligió dicha temperatura para asegurar la obtención del material y una muestra de 1000°C para: 1) asegurar la obtención de la fase y 2) contar con tres niveles de temperatura para estudios comparativos de propiedades. [113]

La morfología de las microestructuras resultantes de Ga₂O₃ así como las de Ga(OH)₃ fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) en un equipo Tescan Lyra 3 XMU equipado con un detector de rayos X de dispersión de energía. Las imágenes obtenidas por FESEM se muestran a continuación:

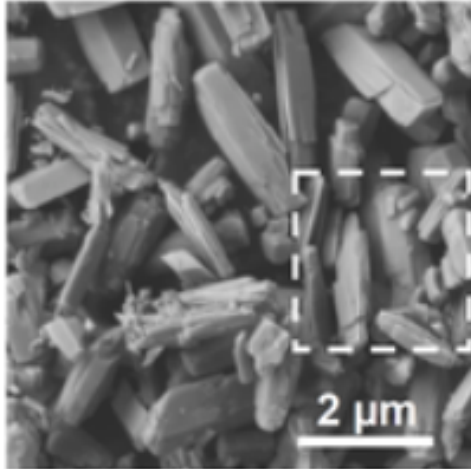


Figura 5.15. Imagen SEM del polvo de $\text{Ga}(\text{OH})_3$ antes del recocido.

En la imagen SEM de la **Figura 5.15** del polvo de $\text{Ga}(\text{OH})_3$ (antes del recocido), muestra una gran cantidad de micropartículas alargadas con longitudes $\leq 2 \mu\text{m}$ y diámetros dentro del rango de 200–350 nm.

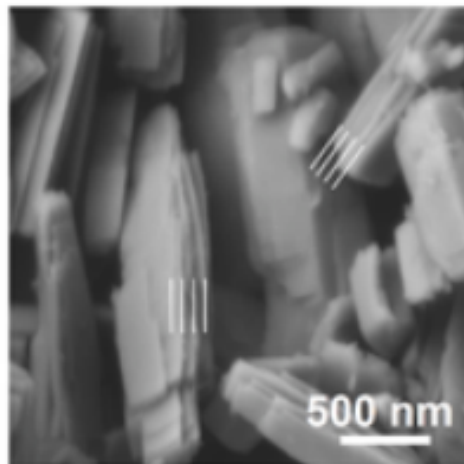


Figura 5.16. Ampliación de la **Figura 5.15**, es posible apreciar que las partículas alargadas están formadas por láminas superpuestas.

Al observar las imágenes a una vista magnificada a 500 nm (**Figura 5.16**) de las microestructuras, se aprecia que estas se encuentran formadas por 4 a 7 laminillas superpuestas, y a su vez cada laminilla posee un grosor de ~ 50 nm.

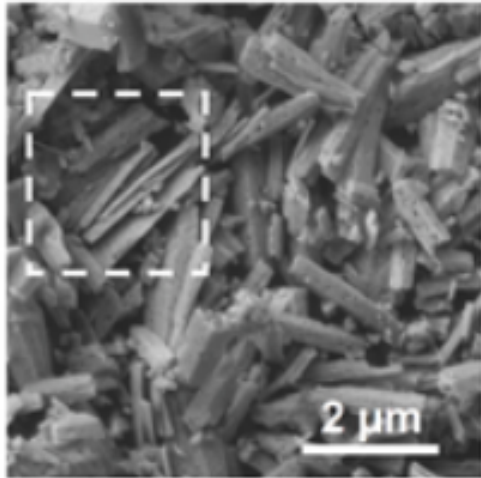


Figura 5.17 Imagen SEM después de recocido del polvo β -Ga₂O₃.

La imagen SEM del polvo de β -Ga₂O₃ (**Figura. 5.17**) el cual fue obtenido después del recocido a 1000°C, mostró microvarillas individuales agrandadas con forma de paja. En la imagen ampliada a 500 nm se muestra que las microvarillas tienen una superficie nanoporosa (**Figura 5.18**).

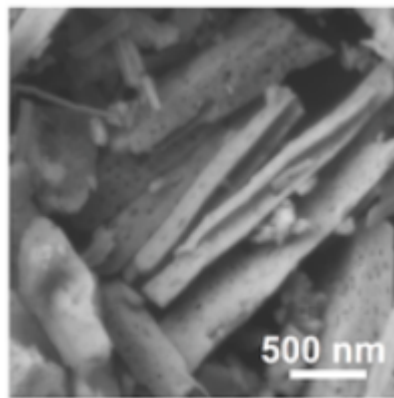


Figura 5.18 Ampliación a 500 nm del polvo de β -Ga₂O₃ obtenido después del recocido a 1000°C.

En las imágenes SEM se puede apreciar una diferencia entre la forma de las micropartículas antes y después de recocido Este cambio se puede atribuir a la pérdida de

moléculas de agua durante el proceso de recocido, ya que estas moléculas ocupan un lugar en la estructura de las microvarillas, al evaporarse aunado a la formación de cristales de óxido de galio la forma se vio alterada [114]. La morfología de β -Ga₂O₃ en forma de bastones se atribuyó principalmente al solvente utilizado en la síntesis. Hou et al. [115] estudiaron la influencia de varios disolventes (agua, isopropilo y etilenglicol) en la morfología de las partículas de β -Ga₂O₃. Observaron que el uso de agua en la síntesis hidrotérmal condujo a la formación de β -Ga₂O₃ con forma de varilla, esto a causa de que la formación de cristales en un medio acuoso tiende a poseer una tasa de crecimiento más rápida, lo que permite precisamente que tomen esa forma alargada, ya que el crecimiento se desarrolla unidireccionalmente [115].

Las micropartículas obtenidas antes y después de recocido fueron analizadas mediante espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) para la composición elemental. En la **Figura 5.19** representa a la muestra antes (a) y después (b) del recocido, mostrando que solamente se encuentra la presencia de Ga y O, sin aparente presencia de algún contaminante.

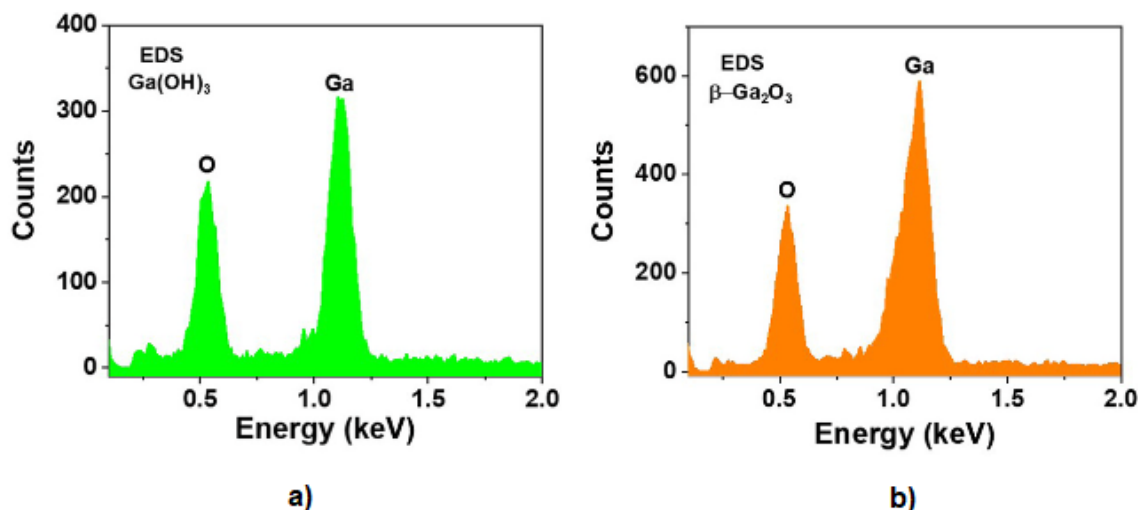


Figura 5.19 Espectros EDS de polvos de Ga(OH)₃(a) y β -Ga₂O₃(b), respectivamente.

El análisis estructural y cristalográfico se obtuvo mediante un análisis de difracción de rayos X (XRD) utilizando un difractómetro PANalytical Empyrean con una fuente de radiación Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm) y un detector multipaso en tiempo real X'Celerator. La muestra fue escaneada dentro de un rango de 2θ de 20–80° a temperatura ambiente.

El difractograma de rayos X de la muestra recocida (**Figura 5.20**) muestra los patrones típicos de la fase β del óxido de galio [13, 116], con lo cual se confirma la presencia de la fase en las micropartículas resultantes por la síntesis hidrotérmal.

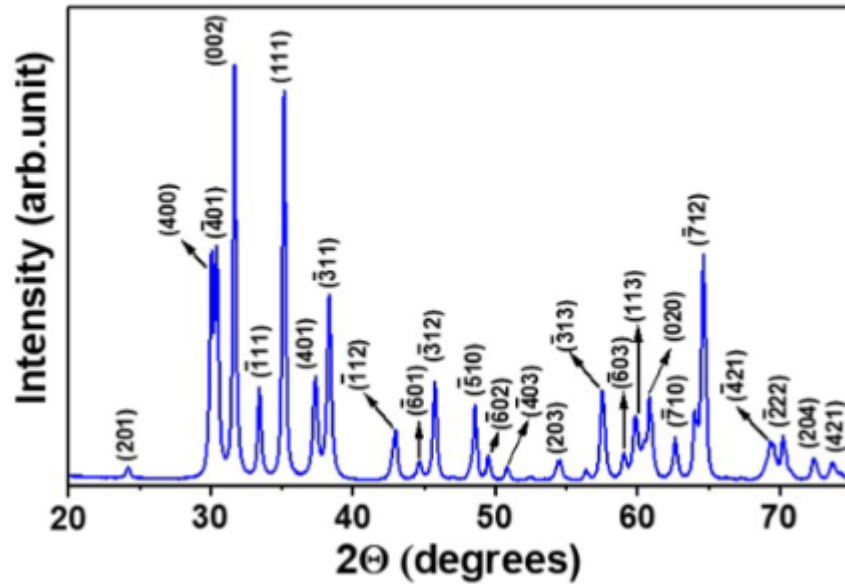


Figura 5.20. Los patrones de XRD de la muestra recocida muestran los picos característicos de β -Ga₂O₃.

Los espectros Raman en la **Figura 5.21** muestran picos simétricos y no simétricos en 167.9, 199.8, 321.7, 347.7, 412.6, 473.1, 628.9, 647.4, y 767.5 cm⁻¹. Al consultar la bibliografía se encontró que el polvo de Ga₂O₃ en estado puro muestra nueve bandas Raman características dentro de la región de los 160-800 cm⁻¹. Las bandas detectadas en el espectro Raman de las nanobarillas de Ga₂O₃ presentan corrimiento al rojo (*redshift*) 4 a 23 cm⁻¹ al compararlos con los presentados en el polvo puro del Ga₂O₃; de la misma manera algunos picos no presentan corrimiento.

Por otro lado, los picos mostrados en la **Figura 5.21** son similares a los que se observan en una muestra de polvo puro de Ga₂O₃; sin embargo, algunos de los picos se encuentran ligeramente desplazados hacia la zona azul del espectro electromagnético por 2 a 4 cm⁻¹ conocido también como corrimiento al azul (*blueshift*), el comportamiento fue descrito en

publicaciones de trabajos anteriores [115,116], por lo que es posible deducir que es propio del material. Así como los picos tienen cierto corrimiento a la parte azul del espectro también lo hacen en la zona roja del espectro, esto puede ser atribuido a los defectos cristalinos, ya que estos pueden afectar la medición de la espectroscopia Raman. [116]

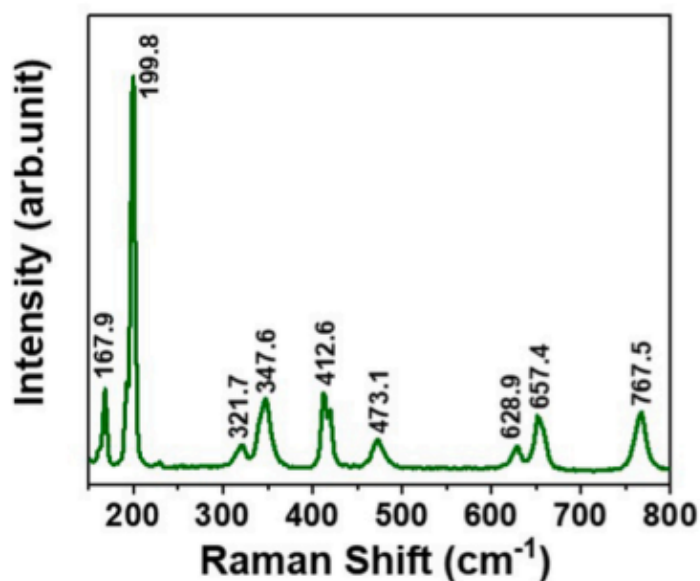


Figura 5.21 Espectro de Raman de β -Ga₂O₃

En la **Figura 5.22** se presenta el espectro de FTIR (Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, por sus siglas en inglés) el cual muestra dos picos característicos en 520 cm⁻¹ y 664 cm⁻¹, estos corresponden a las frecuencias características de las vibraciones de *stretching* del Ga-O-Ga y Ga-O respectivamente. El espectro infrarrojo mostró que no hay absorción en la región del 3200 al 3699 cm⁻¹, cual indica que el material sintetizado se encuentra libre del grupo hidroxilo (O-H), lo cual es un indicativo de que el β -Ga₂O₃ obtenido es de alta pureza.

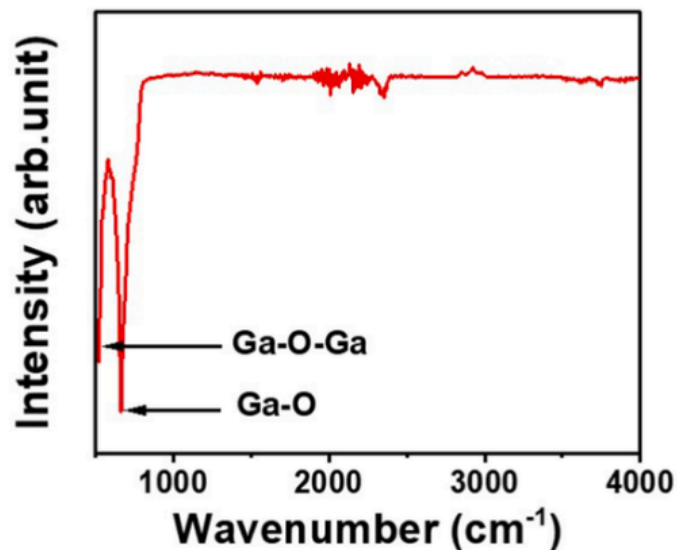


Figura 5.22 El espectro FTIR muestra los picos característicos del Ga-O-Ga y Ga-O

En la **Figura 5.23 (a) y (b)** muestra el espectro XPS del β -Ga₂O₃ en alta resolución de Ga 3d y O 1s. Las curvas fueron ajustadas utilizando la función Voigt con curvas Gaussian-Lorentzian y *background* de Shirley. La corrección de carga se realizó utilizando la posición de los picos de carbono C 1s (284.8 eV) como referencia. La región del Ga 3d fue ajustada con tres picos. El primer pico se presentó a los 19.8 eV y fue asignado a una región rica en galio. El pico central a los 20.1 eV fue atribuido al galio (Ga-O) presentes en Ga₂O₃, finalmente el tercer pico en los 22.6 eV al O 2s. [117,119]

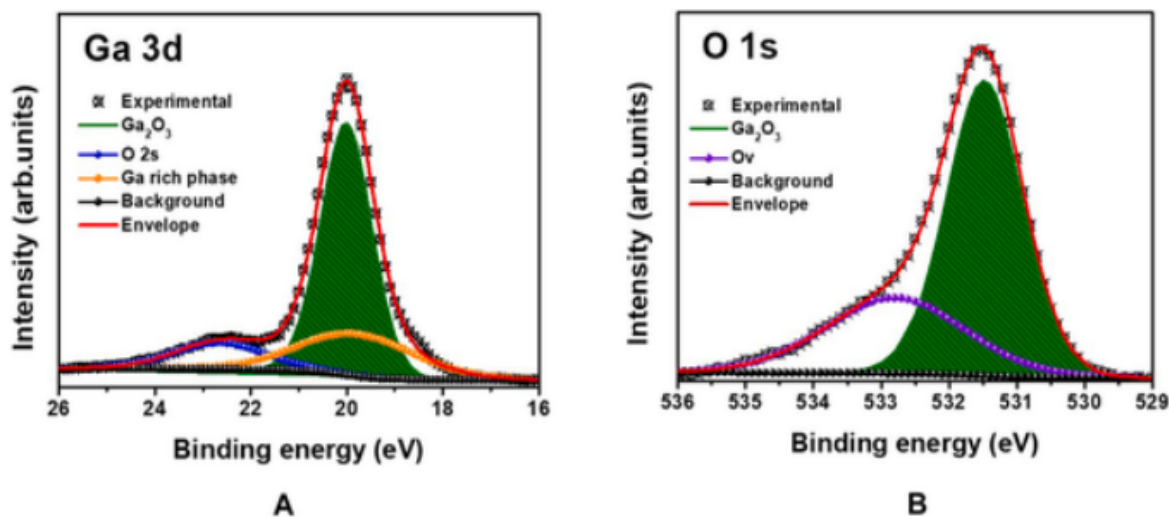


Figura 5.23 Espectros XPS de alta resolución de Ga 3d (a) y O 1s (b) en micropartículas de β - Ga_2O_3

5.4 Muestras β - Ga_2O_3 por Sol-Gel

Se realizaron mediciones de AFM de las películas delgadas obtenidas por sol-gel a diferentes temperaturas 800°C, 900°C y 1000°C. En la **Figura 5.24** se observan las rugosidades obtenidas: a) a una temperatura de 800°C, se presenta una menor rugosidad con un valor de 1.19 nm, teniendo un mejor acabado superficial e irregularidades de los pozos en comparación con las otras temperaturas. En la figura b) que representa la temperatura de 900°C se tiene una rugosidad de 1.71 nm y en la figura c) a la temperatura de 1000°C se tiene una rugosidad de 2.81 nm. Se concluye que existe una relación lineal Temperatura-Rugosidad; a medida que aumenta la temperatura, también lo hace la rugosidad.

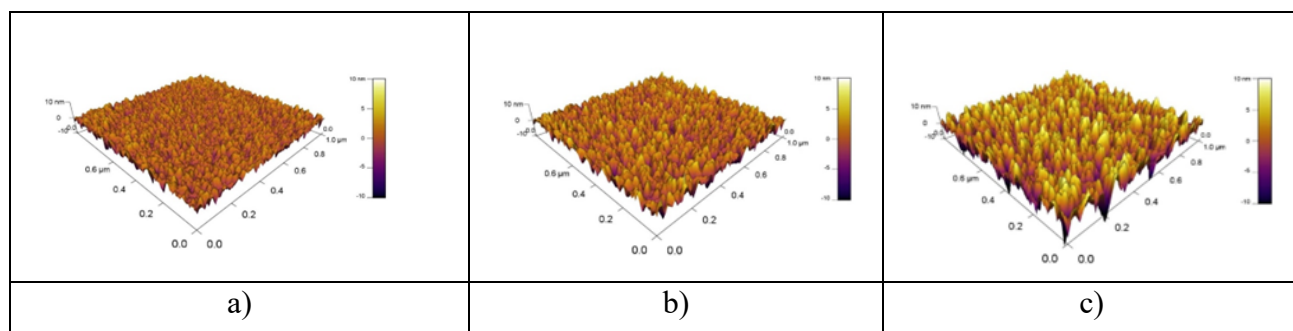


Figura 5.24 Rugosidades obtenidas por mediciones de AFM a diferentes temperaturas: a) 800°C, b) 900°C y c) 1000°C, donde se observa un aumento de la rugosidad con el incremento de la temperatura.

Se realizaron análisis de Difracción de Rayos X, de las películas delgadas de Ga_2O_3 obtenidas por Sol-Gel. Los difractogramas fueron obtenidos utilizando la técnica de θ - 2θ rasante. El difractograma de la **Figura 5.25** revela que se obtuvo un material cristalino. Los picos presentes son típicos de una fase beta. Dichos picos corresponden a los planos $(\bar{4}02)$, $(\bar{6}03)$ y $(\bar{8}04)$. Estos son considerados una familia de planos, ya que tienen la misma dirección. Del difractograma se concluye que a 900°C hay un mayor grado de cristalinidad, ya que los picos presentan una mayor intensidad en comparación con las películas obtenidas a recocidos de 800 y 1000°C.

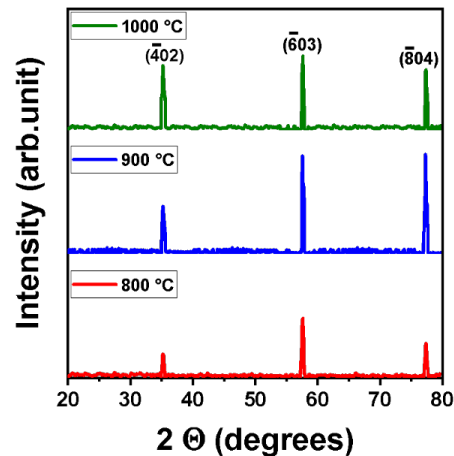


Figura 5.25 El difractograma presenta picos característicos de la fase beta a diferentes temperaturas

El óxido de galio comienza el proceso de absorción a partir de los 270 nm y longitudes de onda más cortas. Por tal motivo, se procedió a irradiar la muestra con una lámpara con longitud de onda central de 254 nm. En las muestras de óxido de galio obtenido mediante el método de Sol-Gel se observó el fenómeno de fotoluminiscencia. Como se puede apreciar en las imágenes de la **Figura 5.26**, a medida que incrementa la temperatura hay una mayor intensidad de emisión. Esto puede ser atribuido a una mayor cristalización de la película. Los espectros de PL reportados para este material mencionan dos picos de emisión uno azul y uno

rojo. Se atribuye este comportamiento al proceso de recombinación en estados energéticos producto de vacancias de oxígeno o dopaje inintencionado.

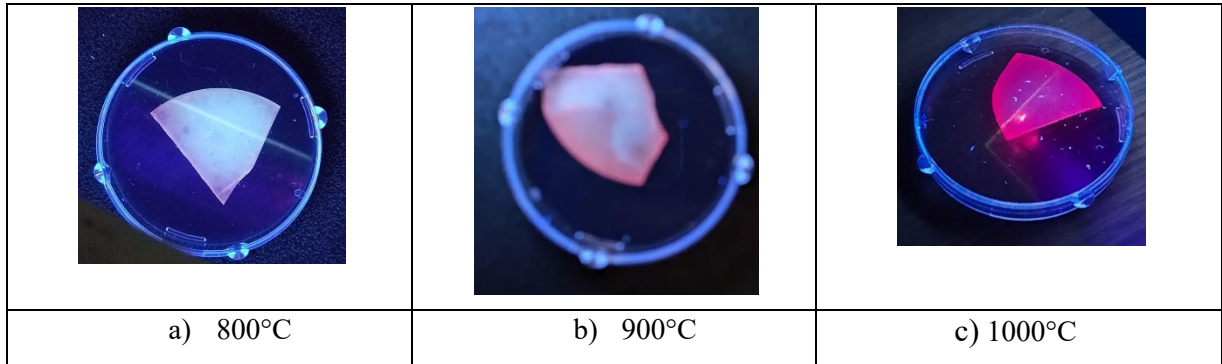


Figura 5.26. Muestras de Ga₂O₃ recocidas a diferentes temperaturas bajo iluminación de UV-C (254 nm).

Se realizó un análisis EDS para descartar un dopaje no intencional o cualquier contaminación. Se procedió al análisis donde se obtuvo en mayor cantidad la presencia de Galio y Oxígeno, mostrado en la **Figura 5.27**, con ningún contaminante reportado en las referencias que propicie el efecto de fotoluminiscencia a causa de posibles defectos con la energía apropiada. Esto es un indicador de una película de alta pureza y el fenómeno de fotoluminiscencia se atribuye a vacancias de oxígeno en el material.[61]

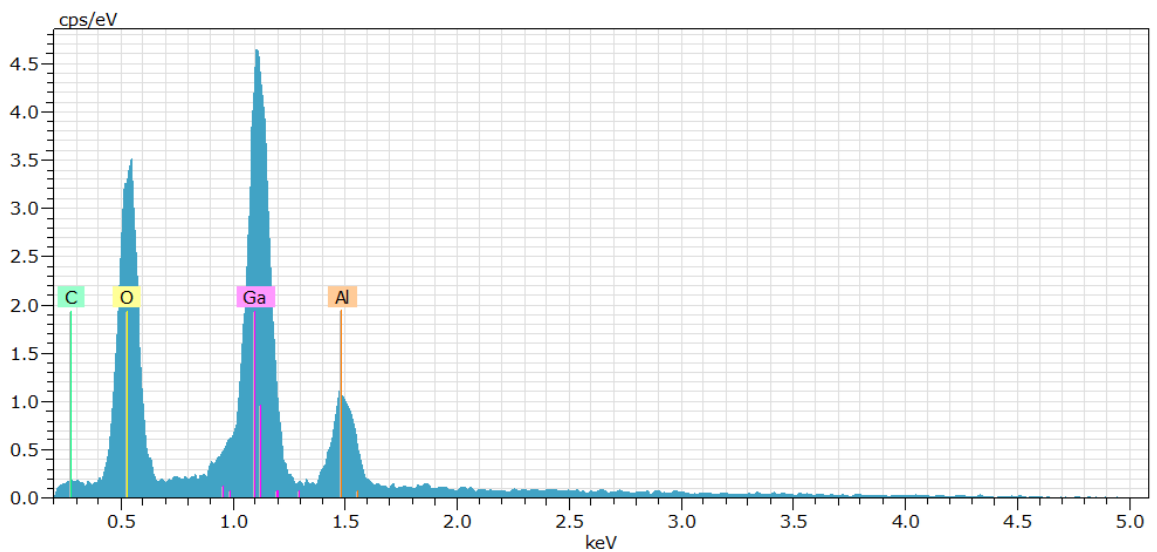
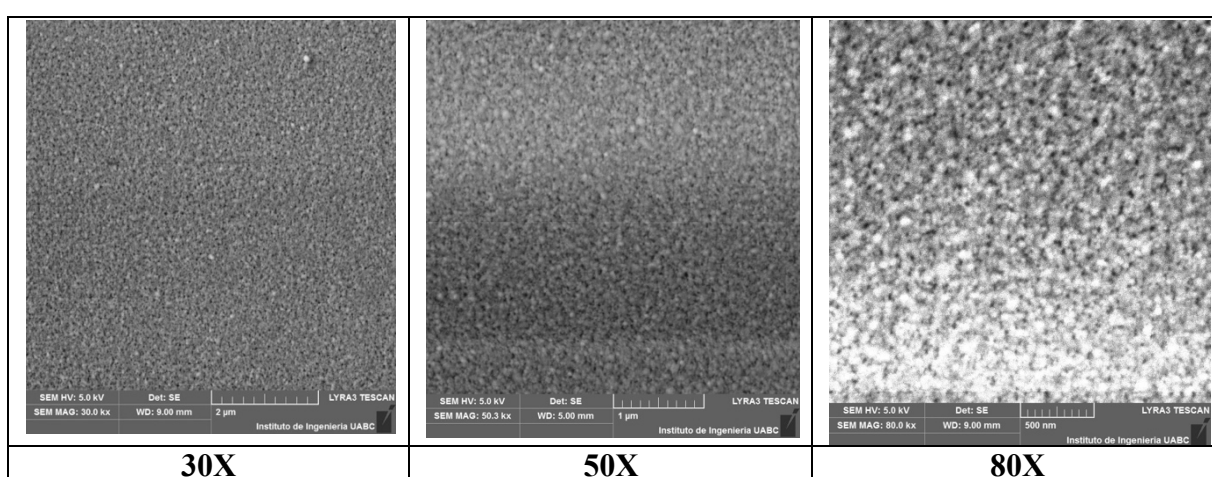


Figura 5.27. Análisis EDS de muestra de Ga₂O₃ recocida a 1000 °C.

Se realizaron imágenes SEM de la película y se observa que a medida que se incrementa la magnificación se incrementa el proceso de carga en la muestra debido a su naturaleza dieléctrica. De igual manera, considerando el método de síntesis y depósito de la película se confirma una película con rugosidad y con naturaleza granulada tal como se aprecia en las figuras de la **Tabla 5.4**.

Tabla 5.4. Imágenes SEM de la muestra recocida a 1000 °C a magnificaciones de 30x, 50x y 80x.



5.5 Muestras ZnO

En las películas de ZnO se depositaron contactos en Au y Al con la finalidad de determinar cuál de los dos metales presenta mejor respuesta para dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.

Los contactos tienen una cuadrícula denotada por letras en sus columnas y números en las filas. La caracterización mediante curvas I-V se realizó sobre los contactos A1, B1 (**Figura 5.28**).

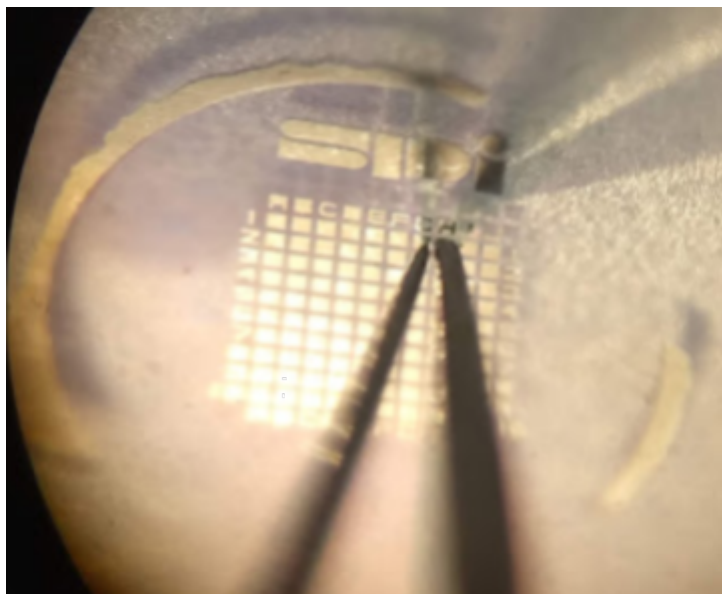


Figura 5.28 Cuadrícula de disposición de los contactos de Al sobre la película de ZnO

En la **Figura 5.29** se presentan los resultados obtenidos de las curvas I-V de 0 a 5 V en luz Neutral, amarillo, rojo, azul, verde y UV (365 nm), en esta es posible observar que hay un poco de respuesta en luz neutral, cada una de las luces (rojo, amarillo, verde y azul), presentan un comportamiento similar. La diferencia más notoria se hace presente bajo la iluminación de la lampara de UV, presentando valores de 2 ordenes de magnitud en comparación con las otras luces.

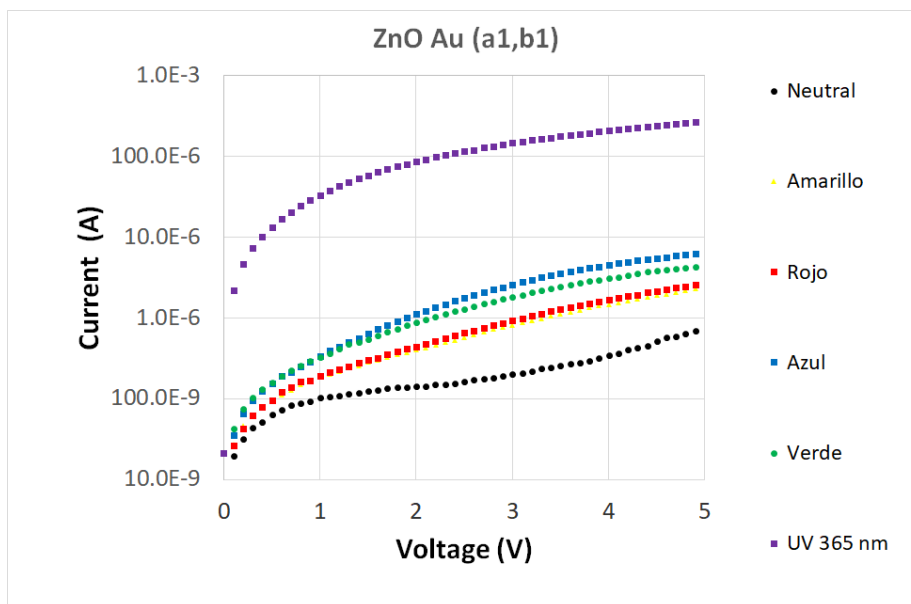


Figura 5. 29 Curvas I-V de la muestra ZnO con contactos de Au realizadas bajo diferentes iluminaciones

En la **Figura 5.30** se muestran los resultados obtenidos de las mediciones de I-V de 0 a 5 V en oscuridad y con iluminación UV (365 nm) donde se observa un aumento de hasta 2 ordenes de magnitud entre oscuridad con UV.

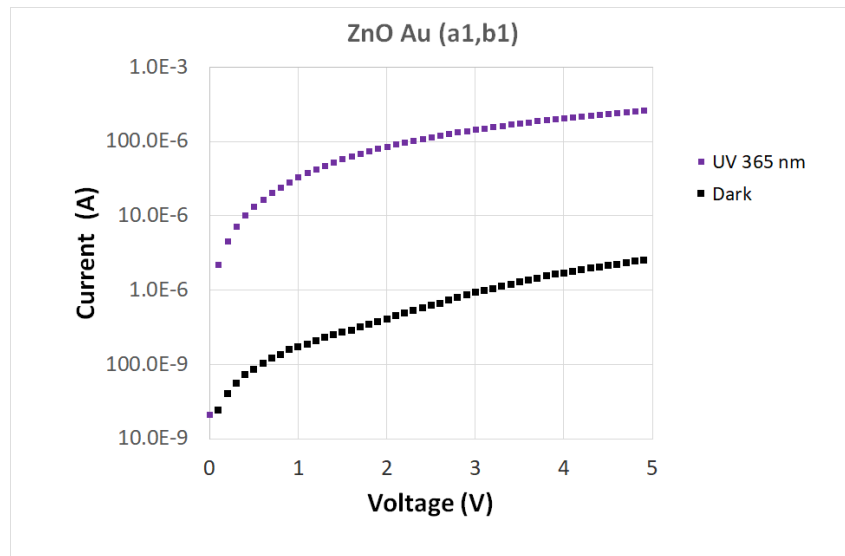


Figura 5.30 Curvas I-V de la muestra ZnO con contactos de Au realizadas en oscuridad y bajo luz UV (365 nm)

Se realizaron mediciones en UV y en oscuridad con la finalidad de descargar las muestras y observar si se presenta una acumulación de carga. La **Figura 5.31** se ilustran estas mediciones. Primero se realizaron 2 mediciones en oscuridad para asegurar lo que sería el punto inicial de referencia, después se siguieron UV y después *Dark* en 4 ocasiones, en la en ninguna de las mediciones la gráfica de *Dark* regreso a su punto inicial.

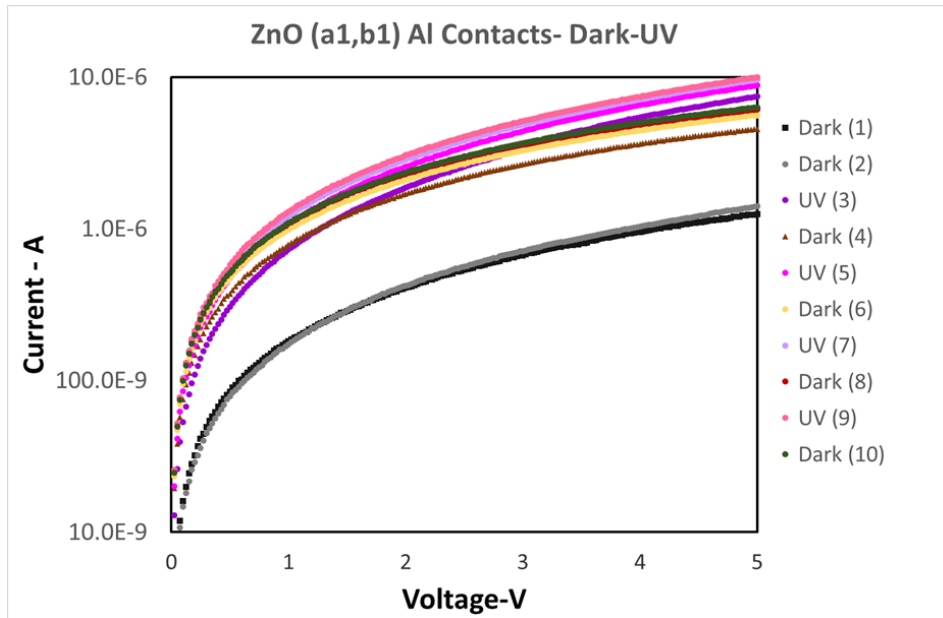


Figura 5.31. Curvas I-V de la muestra ZnO con contactos de Al realizadas alternando luz UV y oscuridad y un voltaje de 5V entre cada medición.

La **Figura 5.32**, es una ampliación de la **Figura 5.31** en donde es posible apreciar el fenómeno que está ocurriendo, en donde a medida que suben (o aumentan) los gráficos del UV también lo hacen las mediciones en oscuridad, lo que podría deberse a una acumulación de carga.

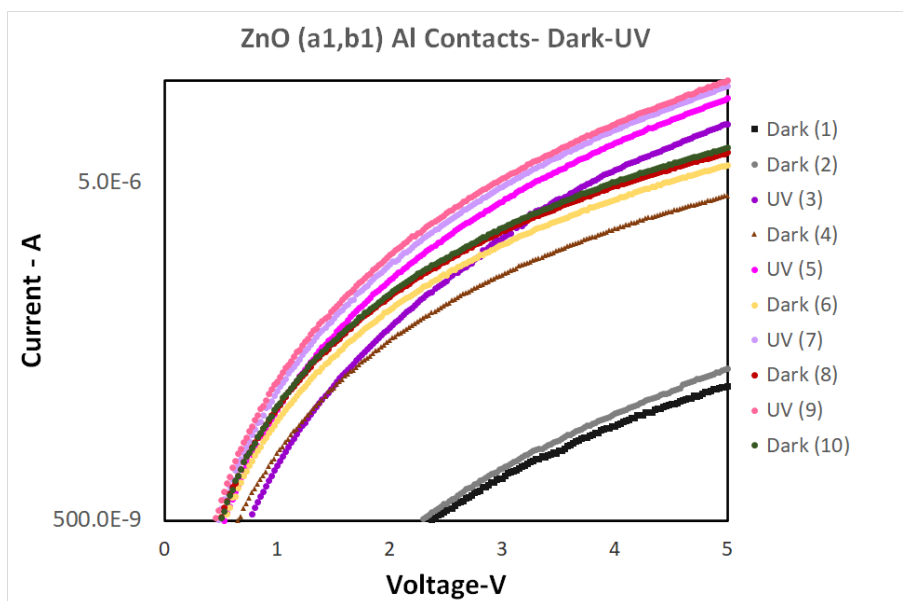


Figura 5.32 Ampliación de la **Figura 5.31** donde se aprecia la diferencia entre UV y Dark

En la **Figura 5.33** se tienen los resultados de las mediciones I-V aplicando un voltaje de -5V para descargar la muestra, donde se ilumino en 5 ocasiones con UV y posteriormente 5 en oscuridad. Entre cada medición se aplicaba este pulso de -5V donde gradualmente la muestra se descargó después de la 5ta medición.

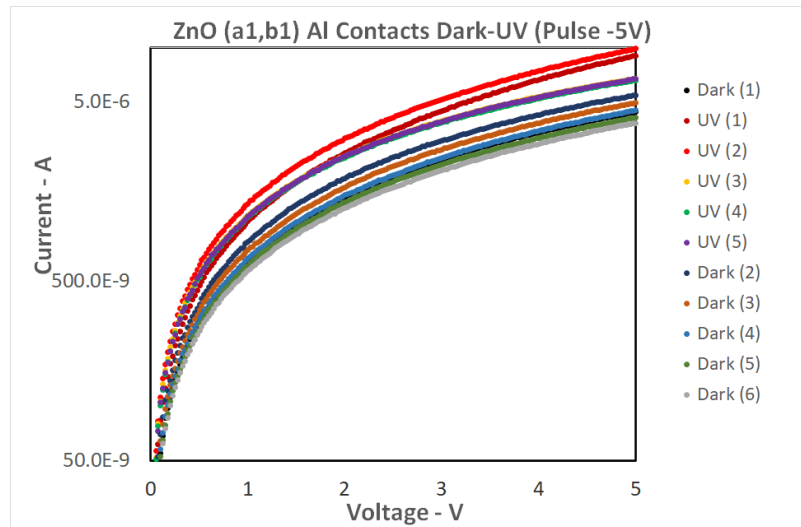


Figura 5.33. Curvas I-V de la muestra ZnO con contactos de Al realizadas alternando luz UV y oscuridad y un voltaje de -5V entre cada medición.

Se realizaron gráficos comparando las mediciones en UV y en oscuridad de los dos diferentes materiales que se utilizaron como contactos, oro y aluminio. El oro presento en sus mediciones dos órdenes de magnitud mayor que los resultados de con el aluminio, el aluminio presenta un comportamiento ligeramente mayor al del oro en oscuridad.

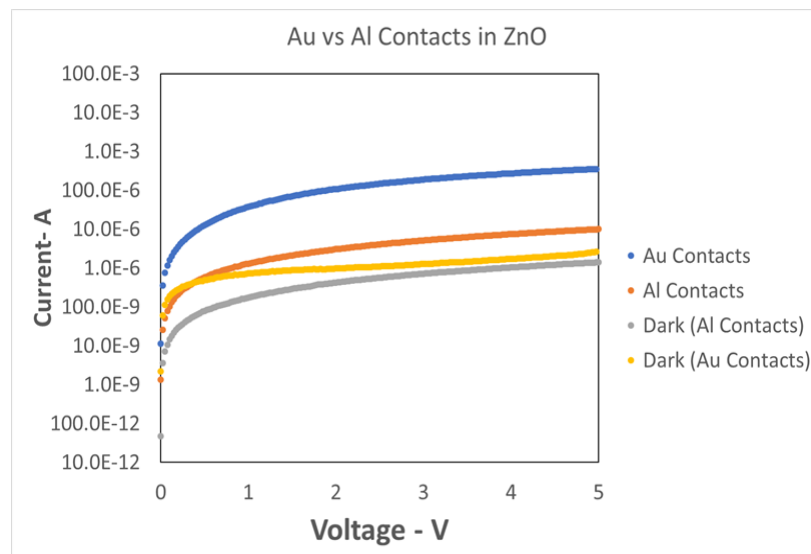


Figura 5.34 Curvas I-V de la muestra ZnO con contactos de Au y Al realizadas alternando luz UV y oscuridad y un voltaje de 5V entre cada medición (logarítmico).

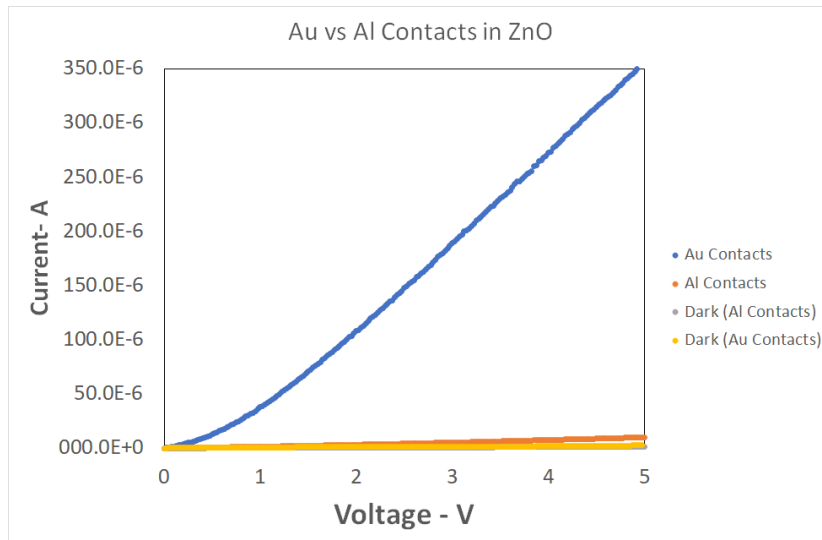


Figura 5.35. Curvas I-V de la muestra ZnO con contactos de Au y Al realizadas alternando luz UV y oscuridad y un voltaje de 5V entre cada medición (lineal).

La **Figura 5.35** no se presenta un comportamiento lineal para el oro, el analizar la **Figura 5.36** la cual es una vista ampliada de la **Figura 5.35** (0-1 V), puede apreciarse una curva característica Schottky.

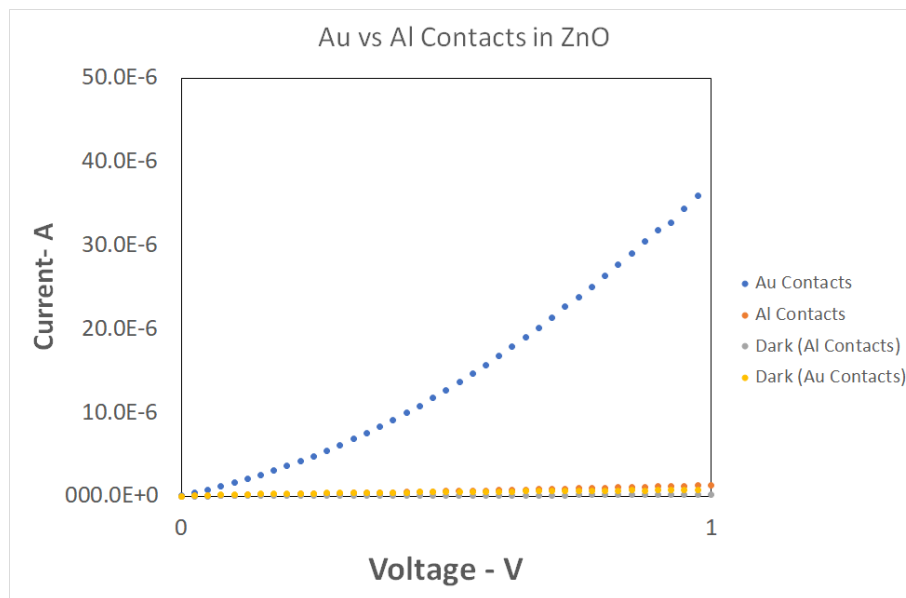


Figura 5.36. Ampliación de **Figura 5.35** de 0 a 1 V donde se observa el comportamiento de los contactos de Au vs Al.

5.6. Muestras ZnO por coprecipitación

Las muestras obtenidas por coprecipitación del ZnO se analizaron mediante XRD, **Figura 5.37** donde se observan los picos característicos en la Wurtzita en 31.9°, 34.5°, 36.3°, 56.7° y 62.9°. Por lo que se confirman que con el procedimiento utilizado se logró sintetizar el material con alto grado de cristalinidad.

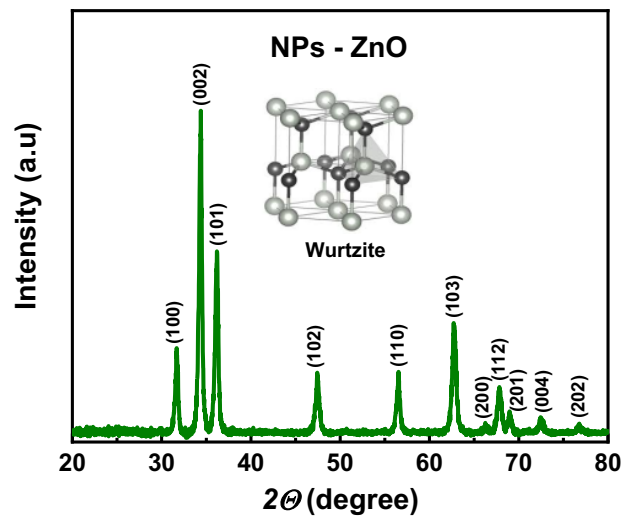


Figura 5.37 Difractograma de XRD de la muestra de ZnO donde se presentan los picos característicos.

La **Figura 5.38** muestra la imagen SEM con una magnificación de 100x del ZnO sintetizado por coprecipitación en donde se observa la aglomeración de nanopartículas de ZnO de aproximadamente 50 nm de diámetro formando conglomeraciones (*clusters*) con formas resultante similares a nanonubes.

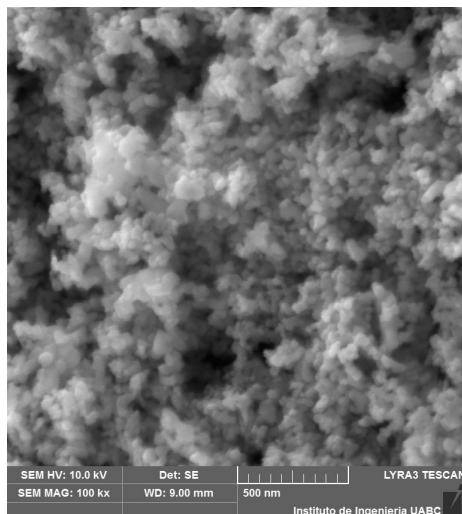


Figura 5.38 Imagen SEM del ZnO sintetizado a una escala de 500 nm.

En la **Figura 5.39** se tiene la imagen SEM a una magnificación de 40x, en donde se puede observar la formación de formas parecidas a hojuelas de un tamaño alrededor de .5 a 1 μm .

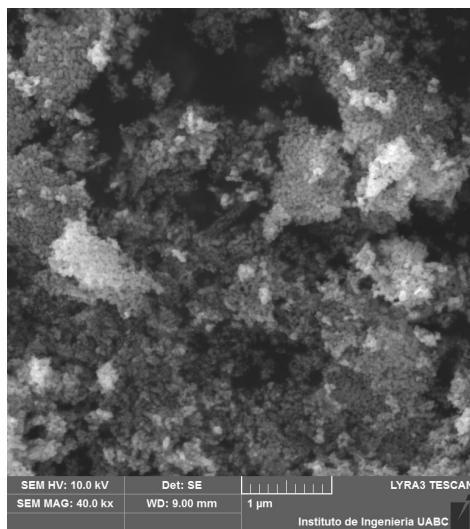


Figura 5.39 Imagen SEM del ZnO sintetizado por coprecipitación con magnificación de 40x.

Se realizó un análisis EDS del ZnO mostrado en la **Figura 5.40**, donde es posible observar la presencia de oxígeno y de zinc, ninguna otra señal fue detectada lo que es indicativo de la pureza de la muestra obtenida.

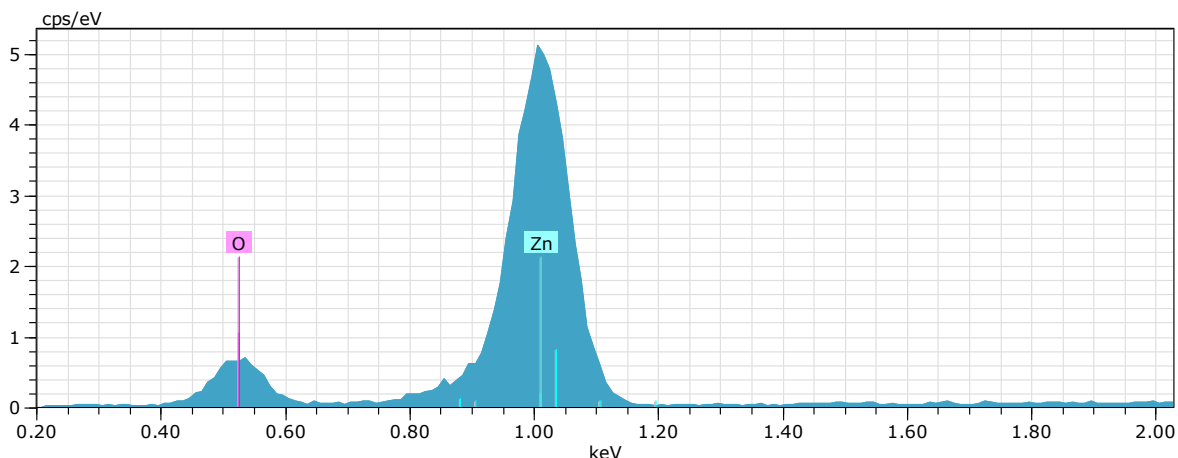


Figura 5.40 Análisis EDS del ZnO sintetizado por coprecipitación.

La **Figura 5.41** muestra el análisis FTIR de ZnO sintetizado por coprecipitación, en donde se observa la señal característica de un enlace Zn-O, dentro de la resolución de la medición no se detecta alguna señal que sea indicativo de la presencia de algo más, por lo que se asume alta pureza de este material obtenido.

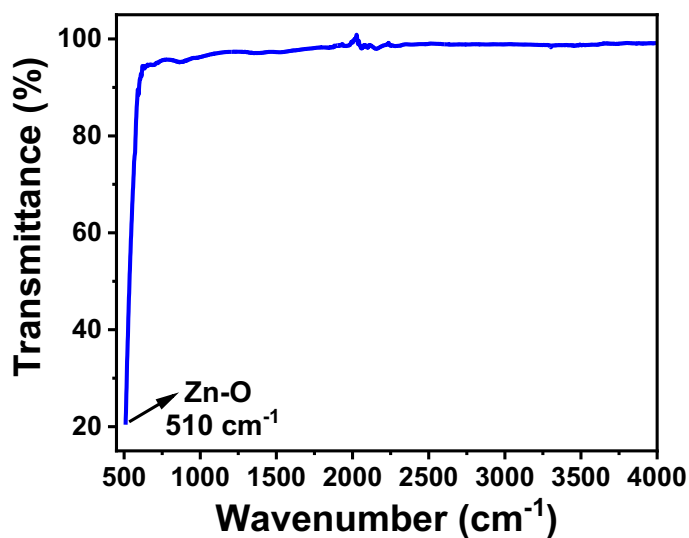


Figura 5.41 Análisis FTIR del ZnO sintetizado por coprecipitación

Se elaboró un prototipo de un sensor flexible de radiación ultravioleta empleando las nanopartículas obtenidas de ZnO por coprecipitación en contacto con dos laminillas de cable plano de Cu de $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ dejando 0.3 mm de espacio entre ellas en donde fueron colocadas las nanopartículas de ZnO, las laminillas de cobre fueron adheridas a un film plástico rectangular delgado (acetato) de $3\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ se utilizando pegamento en barra. Con otra pieza rectangular de las mismas dimensiones se realizaron dos perforaciones circulares para a la distancia adecuada para coincidir con los cuadros de Cu (contactos), este arreglo tipo sándwich fue pasado en dos ocasiones por la termoformado a una temperatura de 160° C para asegurar la adherencia de las micas y que las nanopartículas se encontrarán selladas.

Este sensor flexible de radiación UV fue probado utilizando el software I-V de Michael D. Kelzenberg con un dispositivo Keithley 2400C, donde se analizó el comportamiento de la corriente contra el voltaje irradiado por un LED UV con longitud de onda de 395 nm y un diámetro de 5 mm y de la misma manera se realizaron estas mediciones en oscuridad (*dark current*).

Las condiciones empleadas dentro del software se definieron de 0 a 5 V hasta 0 a 10 V con incrementos de 1 V entre cada medición y de 0 a -5 V hasta 0 a -10 V con incrementos de 1 V . Todas las mediciones se realizaron con una resolución de 201 puntos y con una corriente de compliance de $150\text{ }\mu\text{A}$. En cada uno de los barridos de voltaje se utilizó radiación UV y *dark current*,

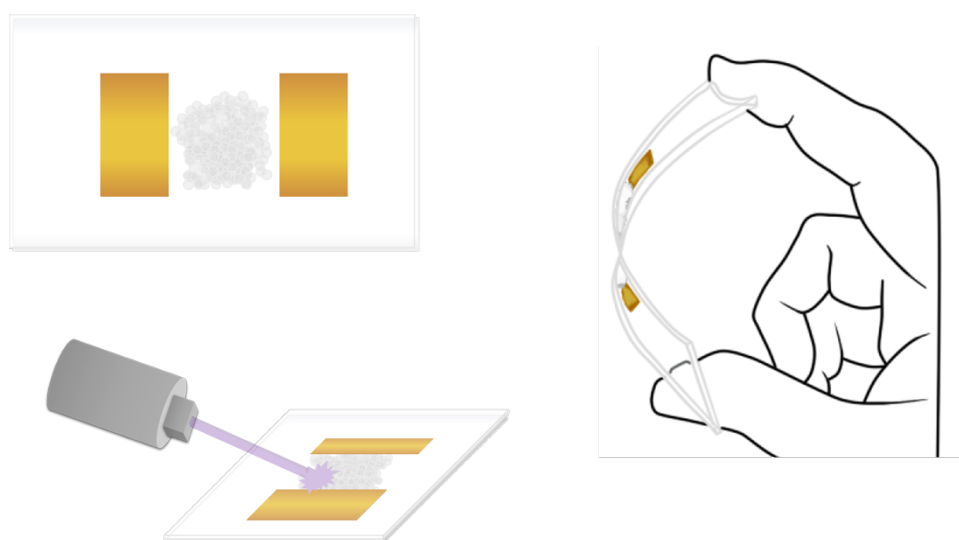


Figura 5.42 Diseño prototipo de un dispositivo flexible con el ZnO sintetizado por coprecipitación

En la **Figura 5.43** se presentan las curvas I-V obtenidas de las muestras de ZnO sintetizadas por coprecipitación en donde se les fue aplicado un voltaje de 10 V y sometidas a una iluminación UV (365 nm), en donde se observa una respuesta a este tipo de radiación.

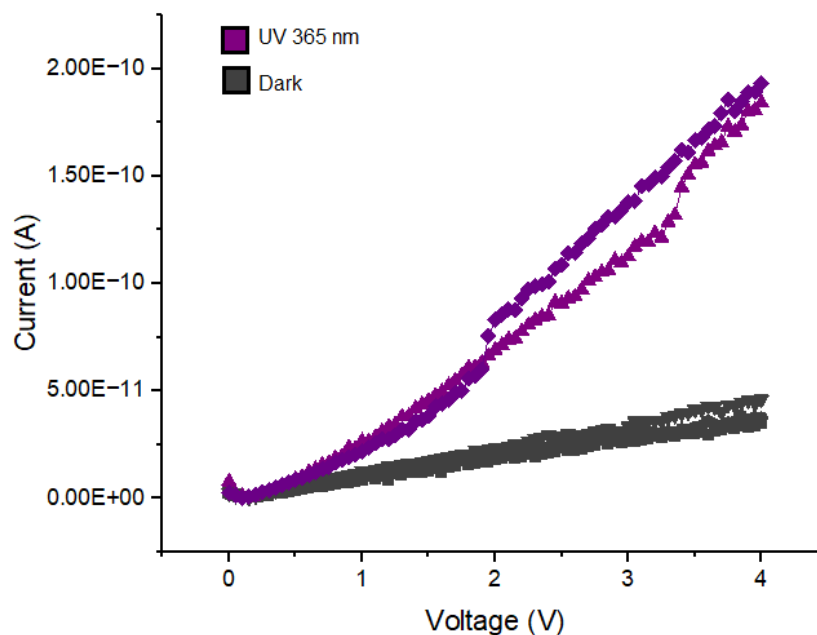


Figura 5.43 Curvas I-V de las muestras de ZnO sintetizado por coprecipitación

5.7 Plan de contingencia por pandemia covid-19

En Marzo del 2020 inició la cuarentena por Covid-19 en Mexicali, Baja California, México, por lo que realizar cualquier tipo de actividad presencial fue prohibida, esta situación se extendió hasta Agosto 2021, bajo estas condiciones se estableció el siguiente plan de contingencia: desarrollar un análisis cuantitativo del óxido de galio, con la finalidad de determinar la presencia en la comunidad científica, así como la importancia del Ga_2O_3 .

Un análisis cuantitativo es el análisis cuantitativo de la literatura [125] y una de las mejores maneras para evaluar una producción científica del tema de interés [126]

Para llevar a cabo este análisis es de suma importancia determinar la base de datos de la que se iba a extraer la información. Esta se determinó por la confiabilidad, frecuencia de uso, facilidad de extracción de la información y cantidad de artículos contenidos. En un inicio se seleccionaron dos bases de datos: Web of Science y SCOPUS; esta última fue descartada ya que contiene menor cantidad de artículos (relacionados a óxido de galio) y los que tenía se encontraban duplicados en Web of Science, por lo que utilizar ambas podría desencadenar una serie de errores.

Se analizó la información proporcionada por los títulos de los artículos, años de publicación, cantidad de artículos, revistas, autores, países, palabras clave; con la finalidad de obtener a los mayores representantes de la investigación del Ga_2O_3 , trazar el comportamiento actual y futuro. Encontrar las fases más estudiadas, así como las técnicas más utilizadas para su obtención.

El análisis cuantitativo requiere de una serie de pasos a seguir, los cuales se enumeran a continuación [127-129]: 1. Adquisición de datos (a) establecer bases de datos a utilizar, (b) establecer criterios de búsqueda, (c) descargar la información obtenida; 2. Depurar la información: (a) Homologar títulos, (b) Eliminar valores duplicados, (c) Eliminar información no necesaria (d) Seleccionar información relevante, (e) Establecer base de datos para el análisis; y 3. Análisis cuantitativo: (a) Establecer indicadores bibliométricos, (b) Visualización de gráficos, (c) Interpretación.

Una de las situaciones problemáticas o laboriosas a las que se enfrentó fue descargar la base de datos de WEB OF SCIENCE, primero se determinó las palabras claves que serían utilizadas. Se utilizaron las siglas TS, el cual significa “tema” en Web of science y se aplicaron las siguientes palabras claves “gallium_oxide OR Ga_2O_3 ” y se determinó el periodo de tiempo en “all years”. Al correr la búsqueda se obtuvieron un total de 7472 resultados en un periodo de 1980 a 2021 el cual incluye: artículos, libros, notas, correcciones, etc. Para descargar estos resultados se tuvo que realizar de manera manual de 500 en 500 artículos, lo que generó 15 documentos, los cuales se unieron en uno solo, cabe destacar que al hacerlo de manera manual pueden ocurrir errores, como réplicas de la información, por lo que se depuró la información y se aseguró que no existieran duplicados. Se decidió utilizar las letras griegas para designar a la fase del Ga_2O_3 , algunos autores pueden utilizar el nombre de la fase o la simbología, con la finalidad de graficar estas fases se homologó esta información en los títulos.

Con ayuda de la herramienta de EXCEL, “buscar y reemplazar” se realizaron los siguientes cambios: alfa a α , beta a β , gamma a γ , delta a δ y épsilon a ϵ .

Se requirió la información del país de origen de cada una de las publicaciones, la base de datos original proporciona información de la dirección de *reprint*, por lo que se seleccionó el país mediante esa información, con ayuda de un filtro de excel se realizó la búsqueda de esta información en la dirección siendo creada en consecuencia una nueva columna llamada COUNTRY. Al realizar esta acción algunos títulos no proporcionaban un país de origen, es decir una dirección de *reprint*. En web of science este tipo de registro: país, institución, etc. se realiza de manera manual, se realizó una búsqueda individual de aquellos registros faltantes de información.

La base de datos generada en un archivo de excel posee 54 columnas de las cuales solo se conservaron 18 de ellas, que incluyen: author, title, reprint address, abstract, etc. Con esta información se crearon nuevas columnas, como: phase, country, entre otras.

Aunado a la depuración de la información y la adicional, se crea una nueva base de datos con la cual fueron seleccionados los indicadores bibliométricos. Idioma: Lenguaje en el que fueron publicados los artículos, tipo de publicación: artículo, libro, review, etc. Países: Publicaciones por países, publicaciones anuales por países, países con mayor cantidad de publicaciones, publicaciones publicadas por México, Publicaciones por universidades mexicanas; Fases: Publicaciones totales por fase, publicaciones anuales por fase, publicaciones anuales de la fase beta vs total de publicaciones; Técnicas: técnicas más usadas en la síntesis de películas de Ga_2O_3 . Editoriales: artículos publicados por editorial

Con el establecimiento de los indicadores bibliométricos se generaron los siguientes gráficos.

5.4.1 Idioma de publicación

Tomando la información de la columna LANGUAGE se obtuvo la **Figura 5.40** se muestra que el idioma predominante en las publicaciones del material estudiado es el inglés con un 97.57%, China con el 1.20% y el resto de los idiomas que hacen presencia en la base de datos con menos del 1% es el Francés, Ucraniano, Japonés y Polaco.

El país con mayor cantidad de publicaciones es China, tal y como se muestra en la **Figura 5.44**, sin embargo, la Editorial y revista son angloparlantes (**Tabla 5.1 y 5.2**), por lo que es de esperar que este sea el idioma diferente de inglés.

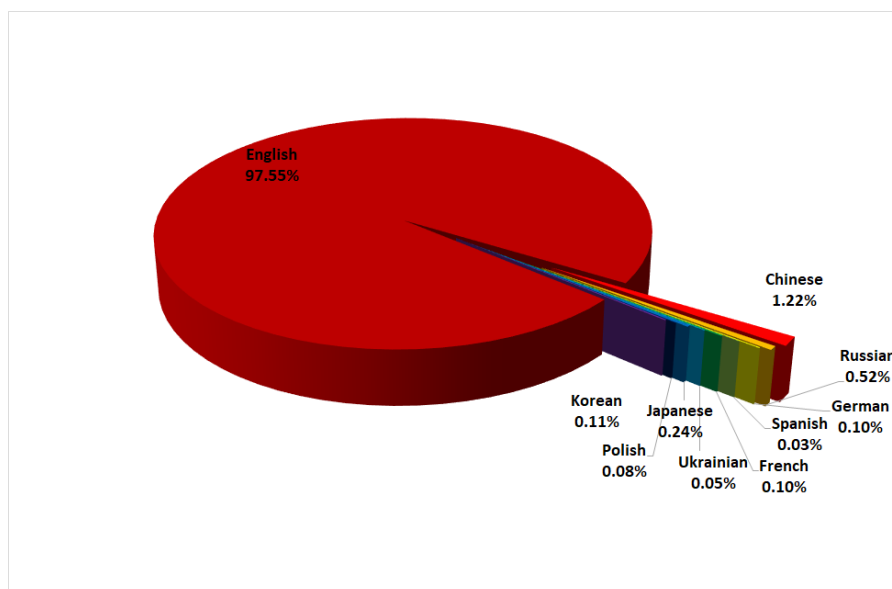


Figura 5.44. Porcentaje de publicaciones en los diferentes idiomas utilizados

5.4.2 Tipo de publicación

Se realizó una revisión del tipo de documento que es realizado con mayor frecuencia predominando *Article* con 96.87%, *Review* con un 1.72%, con menos del 1% otros tipos de documentos que fueron reportados en Web of Science.

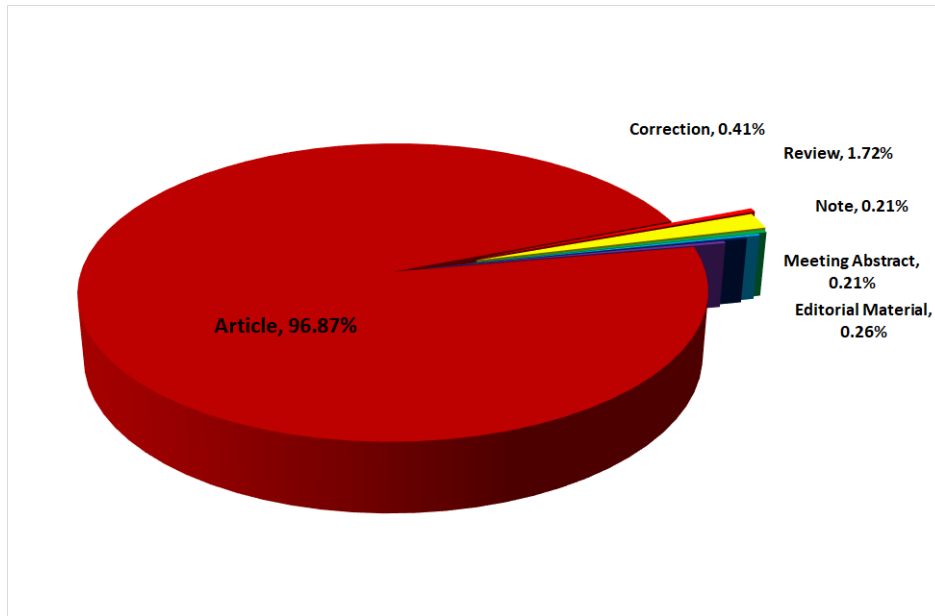


Figura 5.45. Representación porcentual del tipo de publicación.

5.4.3 Mapa mundial representativo de las publicaciones anuales acumuladas por país.

Utilizando la información de países, recuperada directamente de Web Of science se realizó un gráfico tipo Mapa geográfico con el programa Tableau [38], esto permite apreciar de manera rápida y sencilla en donde se concentran la mayor cantidad de aportaciones de óxido de galio.

Se asignó un color en la cual se intensifica la tonalidad a medida que aumenta la cantidad de publicaciones. Analizando la **Figura 5.46** destacan China, Estados Unidos y Japón.

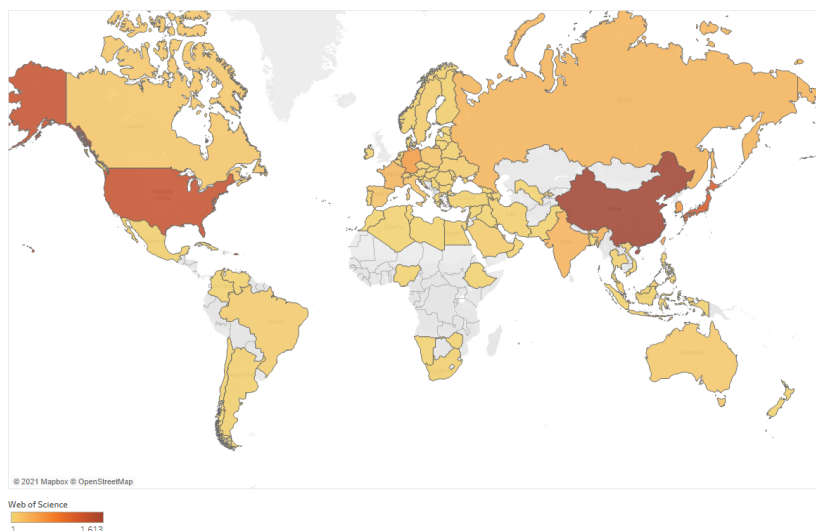


Figura 5.46. Mapa mundial representativo de los países con mayor cantidad de publicaciones anuales acumuladas sobre óxido de galio dentro de un periodo de 1980 a 2020)

5.4.4 Publicaciones anuales acumuladas por país

Considerando la cantidad total de artículos que han sido publicados y obtenidos en esta base de datos se obtuvo el porcentaje de contribución que representa cada país, se tiene que China representa el 19% del total de publicaciones anuales en todo el mundo, seguido de Estados Unidos con un 16% y posteriormente Japón 13%, esto es mostrado en la **Figura 5.47**. El segmento *OTHERS* fue creado para aquellos países que aportan menos de 100 publicaciones a la base de datos (1980 a 2020).

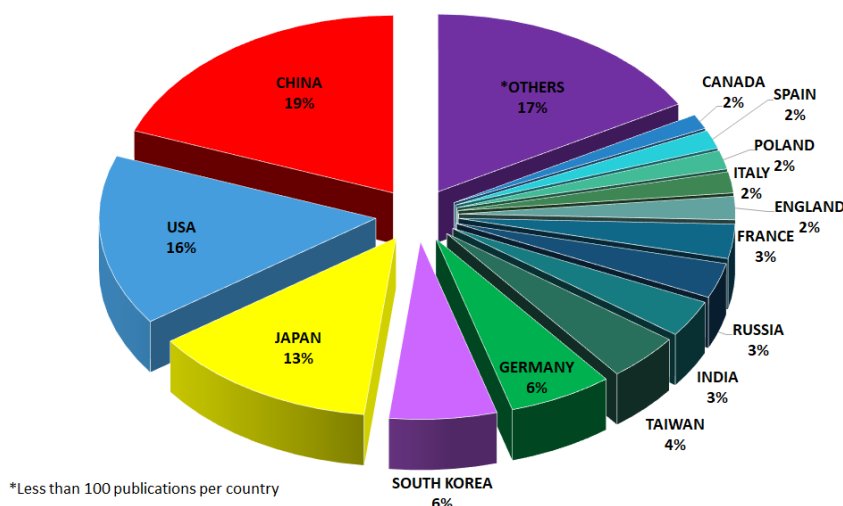


Figura 5.47 Representación porcentual para el total de publicaciones por país de 1980 a 2020 para Ga_2O_3 , la fracción Others son aquellos que cuentan con menos de 100 publicaciones totales en el rango de años.

5.4.5 Comportamiento anual de publicaciones por país

Al evaluar la columna de COUNTRY, la cual fue generada a partir de la información de la base de datos, se relacionó con los años de las publicaciones y las mismas fueron ordenadas de mayor a menor en su total de publicaciones (**Figura 5.47**). Este tipo de gráfico

ayuda a visualizar el volumen de publicaciones que aporta cada país, así como el comportamiento de la producción de material cada año.

Del año 1980 a 1999 sólo fueron publicados menos de 800, lo que significa en promedio menos de 50 publicaciones por año.

En el año 2000 se tenían 100 publicaciones por año de óxido de galio, 20 años después se tienen más de 5000 publicaciones acumuladas de este material, presentando su despunte en el año 2019 con un crecimiento del 33%, con 750 publicaciones, con respecto al año anterior y en más del 650% a inicios del 2000, lo que nos demuestra que ha sido un material que ha mantenido un interés constante dentro de la comunidad científica, aumentando significativamente en los últimos años.

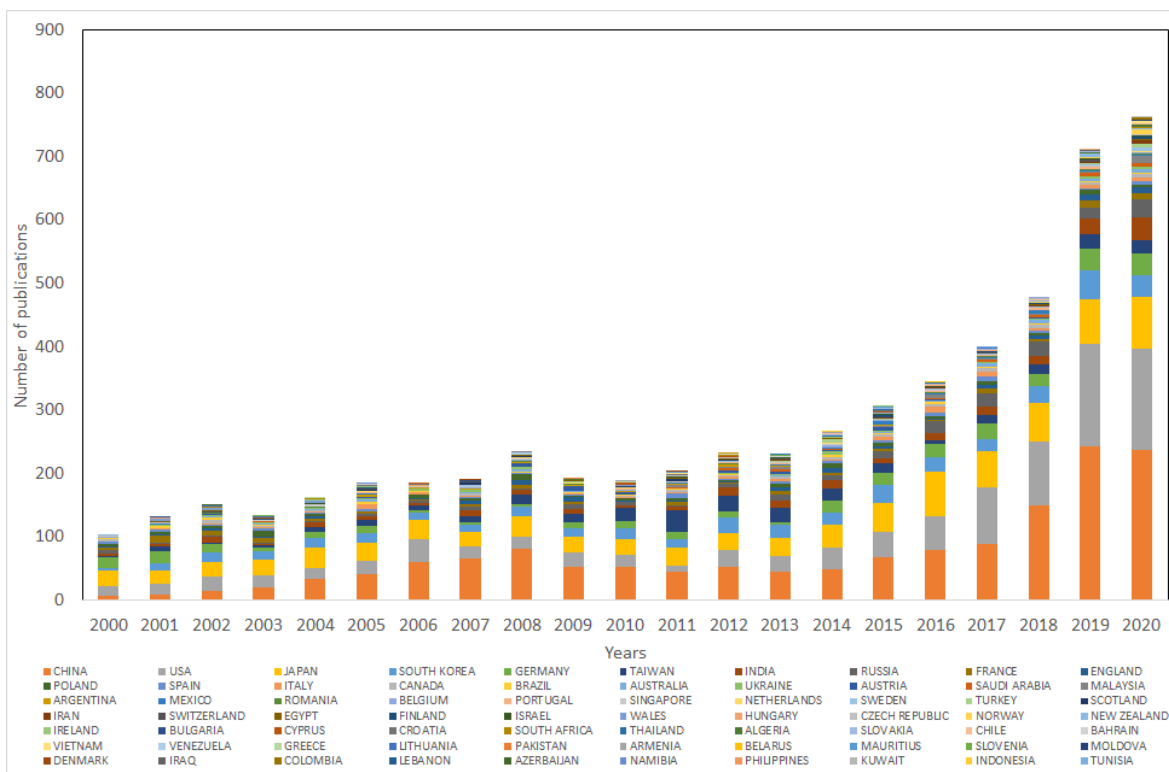


Figura 5.48. Publicaciones anuales totales para óxido de galio por país de origen.

5.4.6 Países con mayor cantidad de publicaciones anuales

Al extraer información de los 4 países con la mayor cantidad de publicaciones acumuladas de la **Figura 5.48** se procedió a evaluar el comportamiento y crecimiento anual de los que fueron seleccionados. Observado la **Figura 5.49** se tiene que en el año 2000 Japón era el que mantenía la mayor producción de artículos, seguido de Estados Unidos.

En 2003, China logra subir al primer lugar hasta el 2017 donde Estados Unidos aumentó en un 39% en su producto anual. Para el 2018 China aumenta en un 69% sus publicaciones en comparación con el año anterior posicionándose nuevamente como el primer lugar en los últimos 3 años.

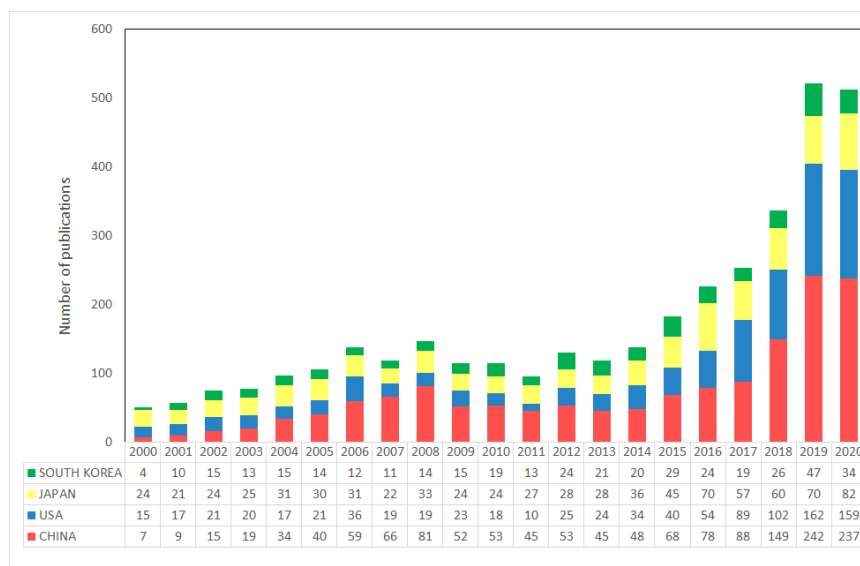


Figura 5.49 Top 4 en países con mayor cantidad de publicaciones para óxido de galio

5.4.7. Conteo de referencias citadas anualmente

La **Figura 5.50** muestra las publicaciones anuales acumuladas y la suma total de las veces que fueron citados los artículos de óxido de galio. Se observa una caída en la cantidad de citas en los últimos dos años lo que podría ser causa de que aún no se han registrado estas en la base de datos de Web of Science.

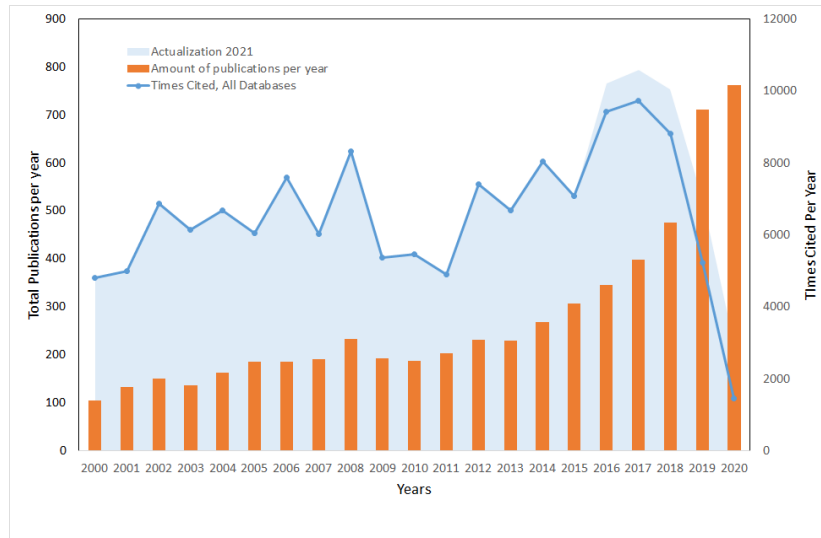


Figura 5.50 Conteo de referencias citadas anuales contra el total de publicaciones anuales y la actualización de citas del 2021.

5.4.8 Contribución de Universidades Mexicanas a las publicaciones de óxido de galio

Se decidió crear una nueva columna llamada INSTITUCIÓN dedicada exclusivamente a instituciones mexicanas con la mayor aportación de publicaciones sobre óxido de galio, esto se presenta en la **Figura 5.51** En un 44% se tiene a la *Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)*, con un 18% al *Instituto Politécnico Nacional (IPN)*, con porcentajes menores a 10% otras universidades.

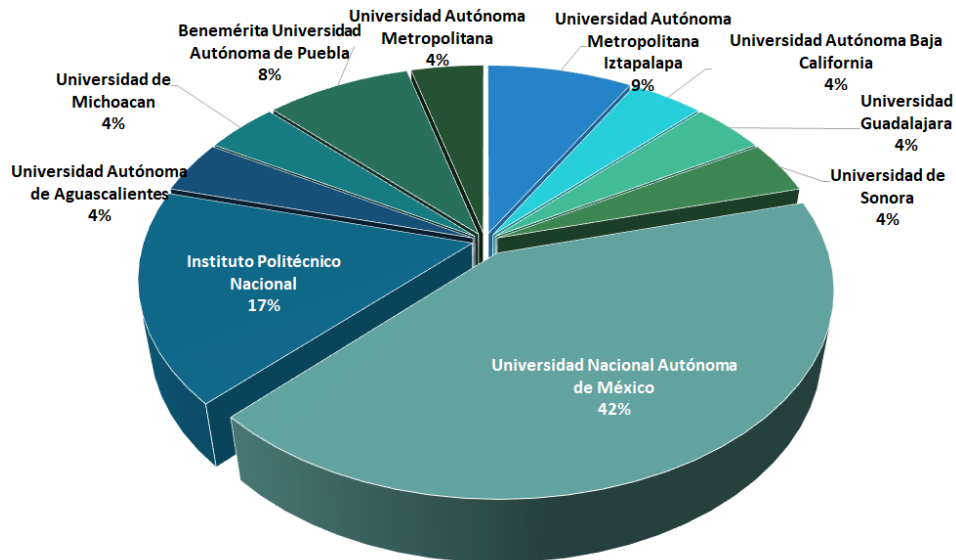


Figura 5.51. Principales institutos mexicanos de investigación en publicar artículos sobre óxido de galio.

5.4.9 Top 20 de editoriales en publicaciones para óxido de galio

La base de datos de Web of Science proporciona una columna para la editorial que publicó el artículo, encontrándose más de 200 editoriales, se realizó un conteo en excel mediante la función CONTAR.SI, y fue seleccionado el top 20 mostrado en la **Tabla 5.5**. En primer lugar, se tiene American Institute of Physics (AIP) localizada en los Estados Unidos, seguido de ELSEVIER localizado en los Países Bajos y con 477 artículos al Institute of Physics (IOP) del Reino Unido.

Tabla 5.5. Top 20 editoriales en publicar artículos relacionados a óxido de galio

Rank	Publisher	Number of Articles
1	AMER INST PHYSICS	666
2	ELSEVIER SCIENCE BV	605
3	IOP PUBLISHING LTD	477
4	AMER CHEMICAL SOC	459
5	ELSEVIER	386
6	ELSEVIER SCIENCE SA	360
7	ROYAL SOC CHEMISTRY	307
8	WILEY-V C H VERLAG GMBH	266
9	SPRINGER	233
10	EEE-INST ELECTRICAL ELECTRONICS ENGINEERS INC	210
11	PERGAMON-ELSEVIER SCIENCE LTD	193
12	ELECTROCHEMICAL SOC INC	167
13	ELSEVIER SCI LTD	159
14	A V S AMER INST PHYSICS	100
15	AMER PHYSICAL SOC	84
16	MDPI	80
17	ACADEMIC PRESS INC ELSEVIER SCIENCE	74
18	OPTICAL SOC AMER	72
19	WILEY	71
20	MAIK NAUKA/INTERPERIODICA/SPRINGER	62

En la **Figura 5.52** se presentan los porcentajes equivalentes a la cantidad de artículos publicados en cada una de las editoriales en relación con el producto total de óxido de galio. Donde AIP y ELSEVIER aportan el 11 y el 10 por ciento respectivamente

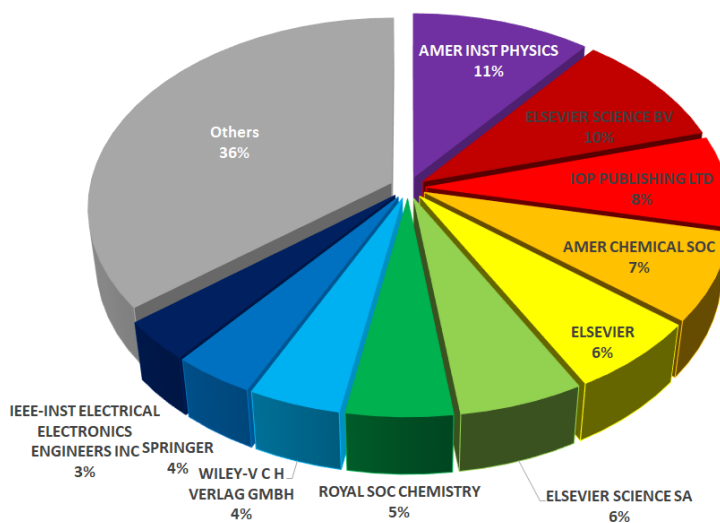


Figura 5.52. Representación porcentual de las editoriales con mayor cantidad de publicaciones en óxido de galio.

5.4.10 Top 20 de revistas fuente de las publicaciones de el óxido de galio

Utilizando la misma metodología que en la sección 6 se encontraron 780 revistas y fue creada la **Tabla 5.6** y el **Figura 5.53** donde se muestran a las principales revistas en los que fueron publicados los artículos, principalmente se han publicado en Applied Physics Letter la cual es una revista publicada por AIP, seguido en el rank 2 por Journal of Applied Physics, también por AIP, en la tercera posición está Journal of Crystal Growth perteneciente a Elsevier.

Tabla 5.6. Top 20 Revistas en publicar artículos de óxido de galio

Rank	Source title	Number of Articles
1	APPLIED PHYSICS LETTERS	396
2	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS	185
3	JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH	151
4	JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS	140
5	ECS JOURNAL OF SOLID STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY	124
6	APPLIED SURFACE SCIENCE	122
7	JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS	119
8	THIN SOLID FILMS	104
9	JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C	94
10	IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS	87
11	JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS	86
12	APPLIED PHYSICS EXPRESS	82
13	MATERIALS LETTERS	76
14	JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B	76
15	CERAMICS INTERNATIONAL	74
16	PHYSICAL REVIEW B	71
17	ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES	71
18	JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS	68
19	PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLICATIONS AND MATERIALS SCIENCE	66
20	SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL	64

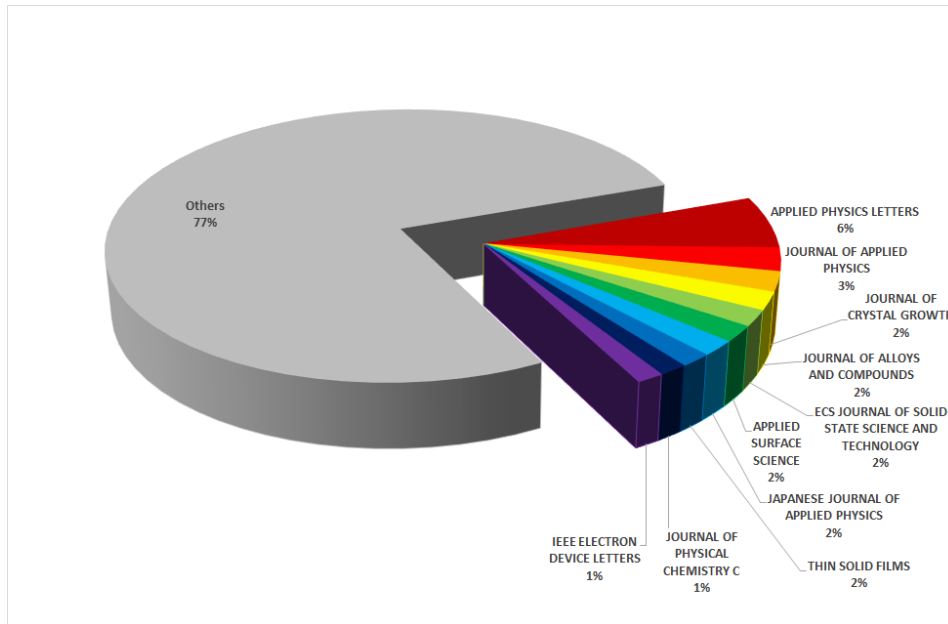


Figura 5.53. Representación porcentual de las revistas con mayor cantidad de publicaciones en óxido de galio.

Se realizó una relación de las revistas con la editorial correspondiente a cada una, visualizado en la **Figura 5.54**, esta visualización de la información se realizó con la herramienta en línea FLOURISH [39], se puede observar que la editorial AIP participa con 3 revistas que lo llevan al primer lugar en publicaciones de óxido de galio, Elsevier que se encuentra en el rank 2 que incluyen 8 revistas para posicionarlo en ese lugar, mientras que IOP cuenta con 3 revistas que lo llevan a ocupar el tercer lugar en publicaciones totales.

Estas editoriales cuentan con una mayor cantidad de revistas que publican, las que son mencionadas en la **Figura 5.54** son aquellas que se sitúan en los primeros lugares. Las otras editoriales que se observan participan con 2 o menos revistas, pero algunas cuentan con más publicaciones que las revistas cuya editorial se encuentra en el primer lugar. Este caso se observa en Journal of Vacuum Science and Technology de AIP con 76 publicaciones en comparación IEEE Electron Device Letters de IEEE con 87 artículos publicados.



Figura 5.54. Representación de las revistas con la editorial correspondiente y la cantidad de artículos publicados por cada una.

5.4.11 Top 20 en áreas de investigación para el óxido de galio

La base de datos de Web of Science proporciona ciertas categorías ya definidas como *RESEARCH AREAS* las cuales pueden ser seleccionadas de manera múltiple para cada artículo, la **Tabla 5.7** se crea a partir de esta información y con la función de `CONTAR.SI` donde se seleccionó únicamente las 20 que se utilizaron con mayor frecuencia, la **Figura 5.52** proporciona los porcentajes que cada una de las áreas poseen en la investigación.

Tabla 5.7. Top 20 de áreas de investigación para artículos de óxido de galio

Rank	Research Areas	Number of Articles
1	Physics	3270
2	Materials Science	2845
3	Chemistry	2038
4	Engineering	1047
5	Science & Technology - Other Topics	803
6	Engineering	430
7	Optics	290
8	Crystallography	255
9	Metallurgy & Metallurgical Engineering	243
10	Electrochemistry	124
11	Instruments & Instrumentation	110
12	Energy & Fuels	104
13	Environmental Sciences & Ecology	75
14	Electrochemistry	58
15	Energy & Fuels	56
16	Spectroscopy	41
17	Nuclear Science & Technology	39
18	Chemistry	35
19	Nuclear Science & Technology	31
20	Thermodynamics	21

Como se muestra en la **Tabla 5.7** y en la **Figura 5.52** la categoría principal a la que pertenecen los artículos es PHYSICS 3,270 (27.43%), MATERIAL SCIENCE 2,845 (23.86%) y CHEMISTRY 2,038 (17.09%).

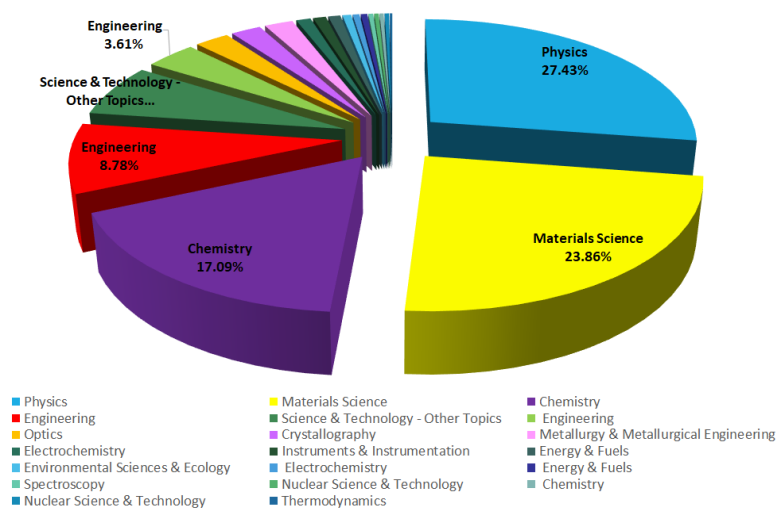


Figura 5.55 Representación porcentual de áreas de interés.

5.4.12 Comportamiento anual para el top 10 de las áreas de interés en investigación para óxido de galio.

Con la información de los años de publicación se realizó una correlación con el top 10 de las áreas de interés, esto se muestra en la **Figura 5.56**. Se aprecia que a partir del año 2000 es donde realmente se están realizando publicaciones para óxido de galio. PHYSICS and MATERIAL SCIENCE mantienen un crecimiento constante, para el año 2020 es apreciable que duplicaron la cantidad de artículos que abordan esta área de interés para la investigación del material. CHEMISTRY, ENGINEERING, SCIENCE & TECHNOLOGY se presentan en menos del 50% de los artículos. El resto de las áreas hacen presencia en un mínimo de las publicaciones.

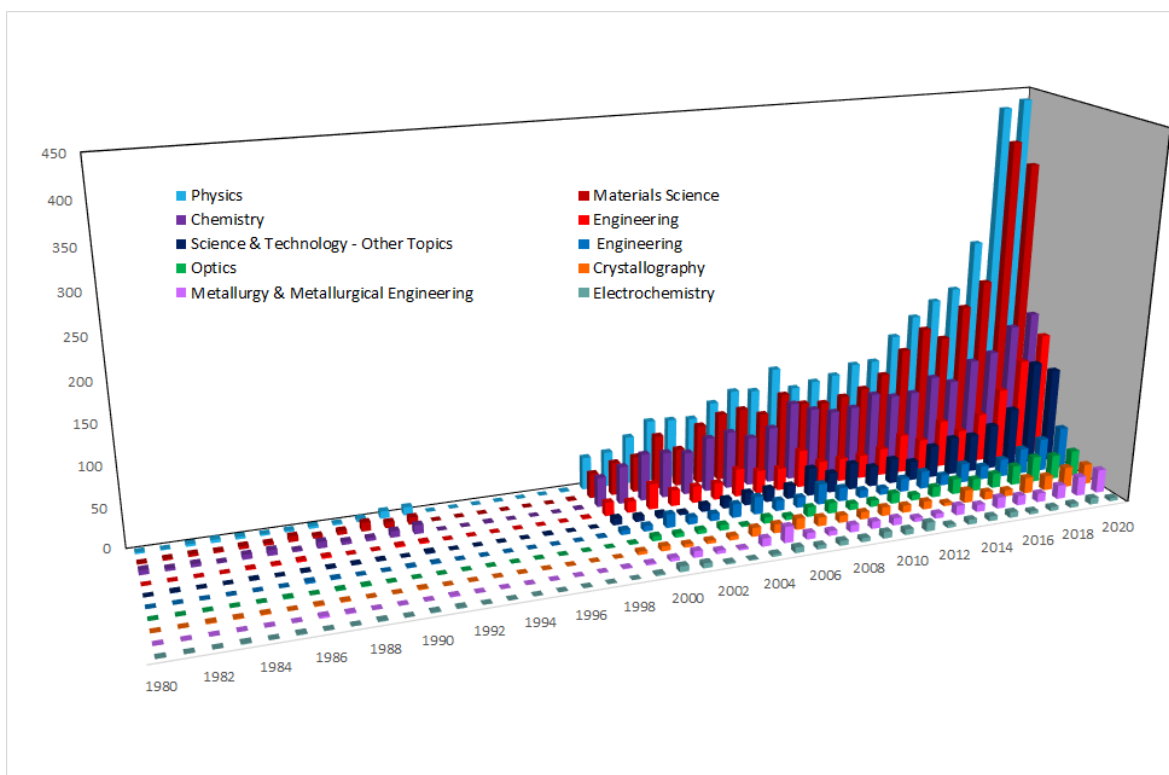


Figura 5.56. Comportamiento anual en las áreas de interés para la investigación y desarrollo del óxido de galio.

5.4.13 Word Cloud de palabras más usadas en los abstracts de óxido de galio

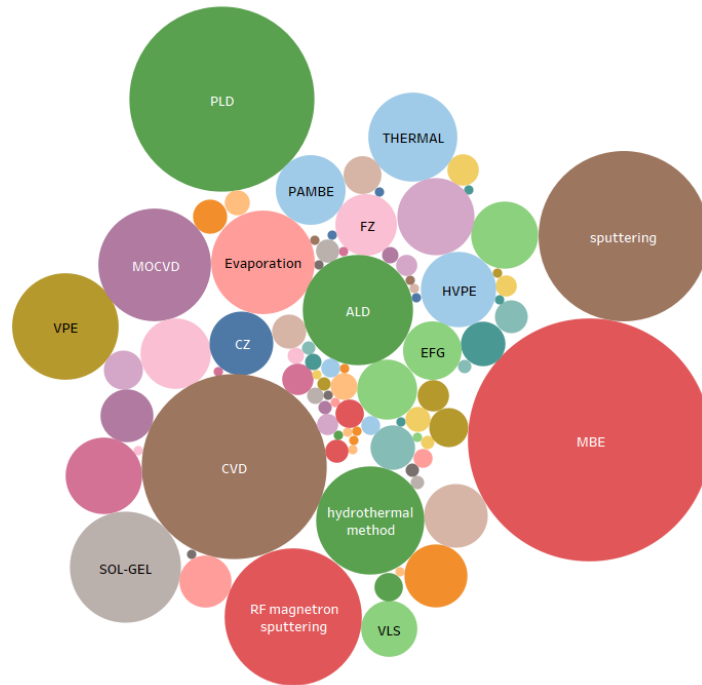


Figura 5.59. Técnicas empleadas para la obtención de películas de óxido de galio reportadas por las publicaciones en su abstract

5.4.16 Fase con mayor cantidad de publicaciones anuales acumuladas:

Previamente se fueron homologados los títulos para las 5 fases del Ga_2O_3 definiéndolos por su simbología α , β , γ , δ , ϵ . Con esta información se realizó una búsqueda por columnas en el siguiente orden: title \rightarrow abstract \rightarrow keywords siendo generada una tabla donde fueron agrupados los resultados, se obtuvo la **Figura 5.60** donde se puede observar la fase β predominando con bastante ventaja sobre las otras fases.

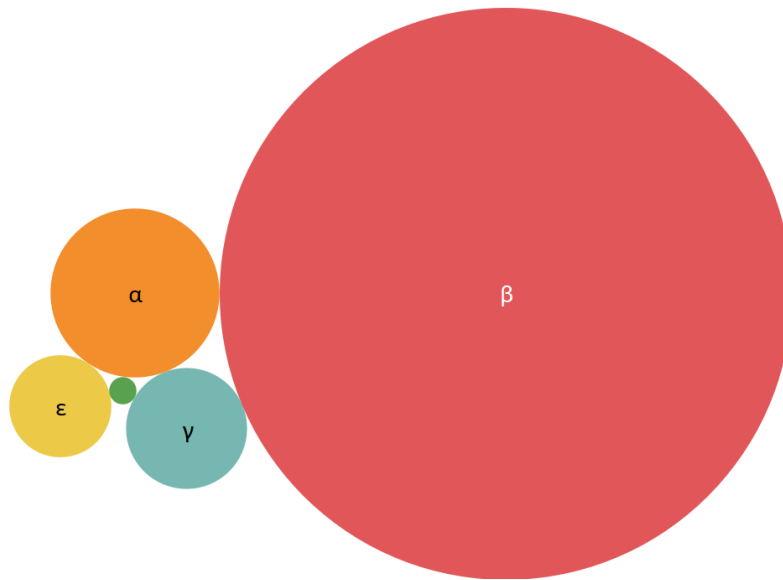


Figura 5.60. Visualización de las fases presentes en la base de datos generada. Es posible apreciar la preferencia de los autores por estudiar la base β sobre las otras fases.

5.4.17 Publicaciones anuales por fase

Junto a la búsqueda por fase, fue realizada un subgrupo por año, mostrado en la **Figura 5.61**. La primera publicación para Ga_2O_3 , dentro del rango de búsqueda en WoS, aparece en 1980 con una publicación de la fase β , en 1986. La siguiente fase en aparecer es la δ en 1998 seguida de γ en el 2000 y la fase ϵ hasta el 2009. Desde el 2012 la fase α comienza a aparecer en los gráficos y para el 2015 es posible apreciar un crecimiento gradual, lo que puede significar el reciente interés por estudiar esta fase y sus propiedades.

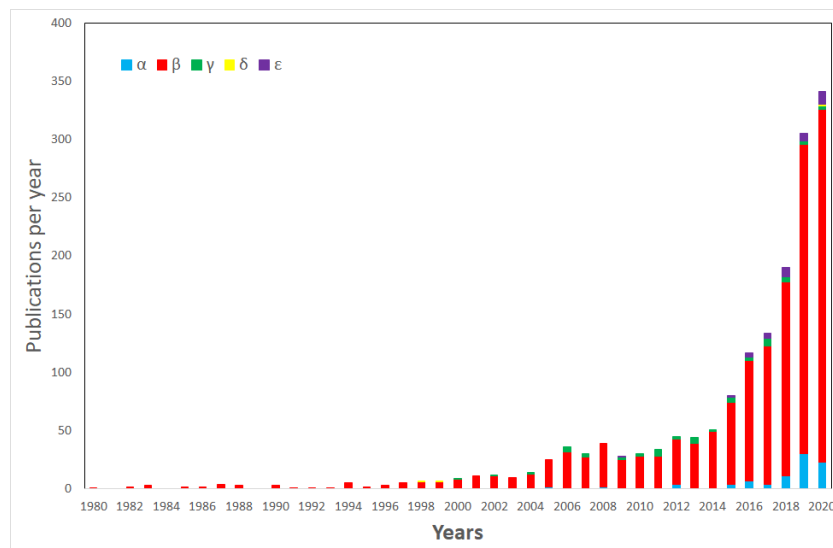


Figura 5.61 Publicaciones anuales para las diferentes fases del Ga_2O_3 .

5.4.18 Publicaciones anuales acumuladas vs publicaciones anuales para la fase beta

El **Figura 5.62** muestra el progreso anual de las publicaciones de óxido galio y el comportamiento que ha manifestado la fase beta de este, representando en el 2000 un 8% de las publicaciones totales de ese año. Para el año 2020 esta fase aporta el 40% por lo que es apreciable el interés de la comunidad científica por el estudio de esta fase en particular.

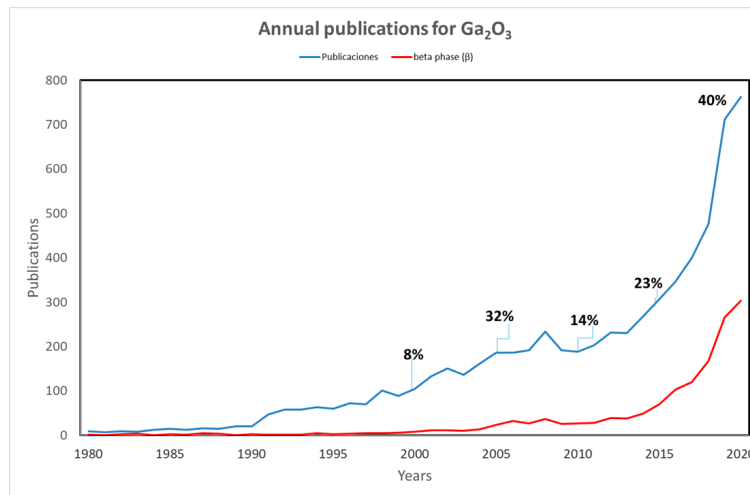


Figura 5.62. Línea azul representa las publicaciones anuales para óxido de galio. La línea roja son las publicaciones exclusivamente para $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, los porcentajes incluidos representan el equivalente de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ en publicaciones totales.

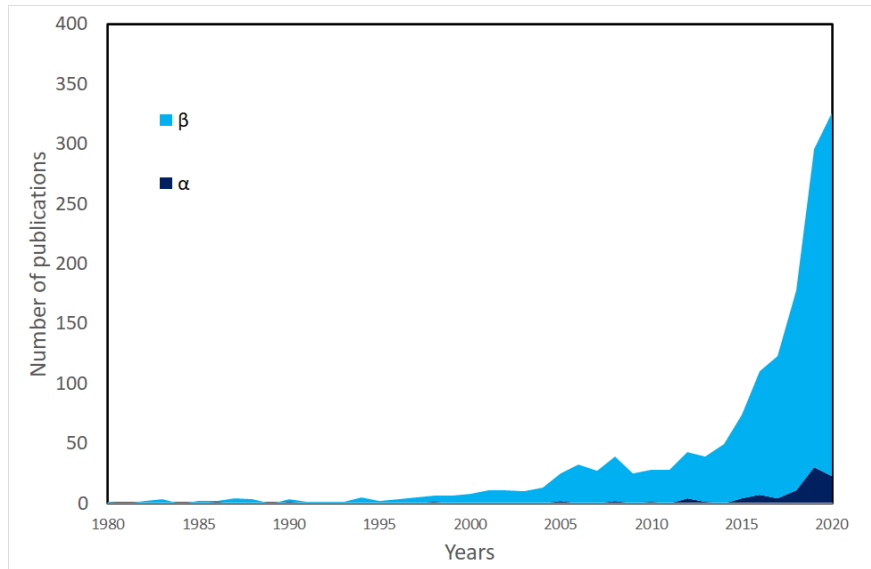


Figura 5.63. Comparativo de las publicaciones totales anuales para la fase β y la α para el óxido de galio.

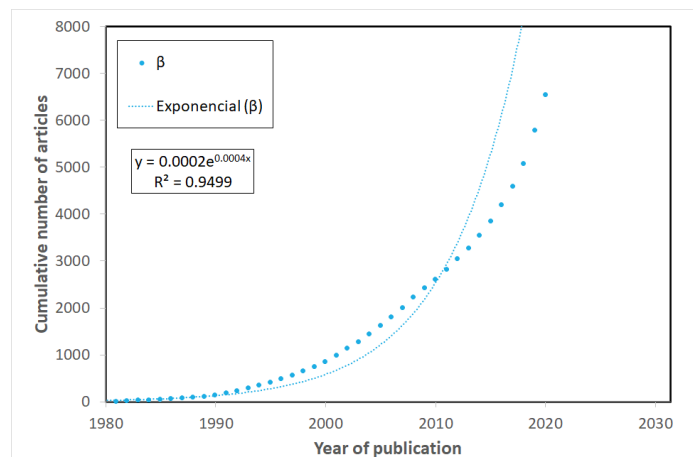
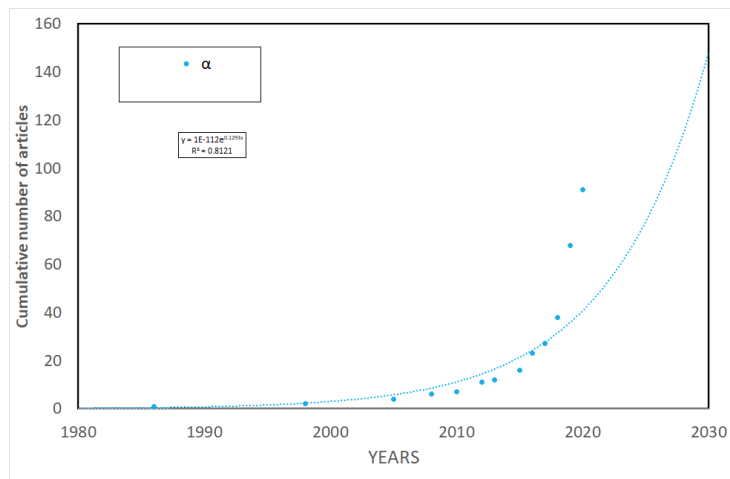


Figura 5.64. Proyección a 10 años en publicaciones totales anuales para la fase α del óxido de galio (Arriba) y fase β del óxido de galio (abajo).

Aunado a estas gráficas se optó por realizar un programa sencillo en PYTHON, para apoyar en la descarga de documentos en un futuro. Como fue mencionado anteriormente la descarga de grandes cantidades de archivos de Web of Science puede resultar bastante laboriosa e involucra el factor humano de equivocarse ya que los valores se introducen manualmente, por lo que este programa facilitará la tarea de extracción de datos sin importar cuantos archivos sean necesarios. En **Anexo 3** se incluye el código, en **Anexo 4** la constancia del curso de Python y en **Anexo 5** se agrega el manual de usuario, a **Anexo 6** el código del programa.

CAPÍTULO 6

VI. Conclusiones

Desde el inicio de este proyecto se tuvo como objetivo encontrar un método para sintetizar películas de óxido de galio en la fase beta de una manera económica y que conservaran las características propias de esta fase, en trabajos anteriores se han sintetizado, pero con técnicas complicadas y costosas. Por lo que se optó obtener el material por la técnica de hidrotermal y mediante esta técnica se sintetizaron cristales de β -Ga₂O₃ de ultra alta pureza, esto se consiguió utilizando hidrato de nitrato de galio e hidróxido de amonio como precursores en agua desionizada, la solución obtenida fue después sometida a un proceso de calcinación a 1000°C. Los resultados de SEM mostraron que las nanovarillas cristalinas de β -Ga₂O₃ se encuentran en el rango de los pocos micrómetros en dirección axial y cientos de nanómetros en la dirección transversal. Los resultados de XPS, XRD y EDS mostraron la alta pureza y una composición casi a la estequiométrica del material. El análisis XRD confirmó la formación de la fase beta del óxido de galio, así como la cristalinidad del material. Los resultados de los espectros FTIR y Raman mostraron los picos característicos de los enlaces de Ga-O y Ga-O-Ga en el óxido de galio. El método empleado para la síntesis de este material permitió la preparación del β -Ga₂O₃ ultra alta pureza a muy bajo costo, el

cual puede funcionar en forma coloidal o ser depositado como una película delgada. Este resultado representa un avance significativo para la aplicación de dispositivos flexibles electrónicos y optoelectrónicos a partir de óxido de galio.

Las películas delgadas de Ga_2O_3 obtenidas mediante PAMBE, presentan la fase beta demostrado con los picos característicos de esta fase en el difractograma, se demostró el efecto de la temperatura sobre el crecimiento y la rugosidad de las películas, así como en las curvas I-V su comportamiento frente a la iluminación UV, por lo que se puede concluir que las películas obtenidas pueden ser utilizadas como sensores optoelectrónicos.

Las curvas I-V de la película de ZnO que fue adquirida con contactos de Al y Au demostraron que hay una respuesta a la radiación UV en ambos contactos, pero el Au muestra resultados con una diferencia de 2 órdenes de magnitud con respecto al Al. Por lo que el Au muestra una mejor compatibilidad con el Zn para ser utilizado como sensor de UV.

El difractograma obtenido del análisis de las películas de ZnO sintetizadas por coprecipitación, muestran los picos característicos que garantizan que se obtuvo la estructura de la wurtzita, así como el análisis EDS donde se detectó Zn y O, y en el análisis FTIR solo se presentaron los enlaces característicos de Zn-O por lo que la técnica es viable para la obtención de este material.

Como parte del plan de contingencia se desarrolló un análisis cuantitativo con la finalidad de evaluar el crecimiento y la producción de publicaciones relacionadas a lo largo de los años hasta la realización de este estudio. Los resultados muestran que el idioma predominante de las publicaciones es el Inglés con un 97% y el tipo de publicación que más se produce son artículos también con un 97%.

El país que presenta la mayor producción es China que posee el 19% del total, seguido de Estados Unidos, 16%; y Japón, 13%.

Del año 2000 al 2020 fueron más de 5,000 artículos publicados, pasando de tener menos de 100 artículos por año a más de 750 significando un crecimiento del 650%, lo que indica el interés creciente por este material de parte de la comunidad científica.

El óxido de galio se encuentra publicado en más de 200 editoriales y en más de 700 revistas. Generando conocimiento en el área de Physics, Material Science and Chemistry.

determinando el contenido de los artículos con el Word Cloud es sobre crecimiento y propiedades de películas delgadas de β -Ga₂O₃.

Fue determinado que la fase que presentan un mayor interés dentro del periodo estudiado es la fase Beta, la cual en el 2020 significó el 40% del total de los artículos, en los últimos 5 años la fase alpha está cobrando peso dentro del interés de este material, por lo que es de esperarse que en la próxima década aumente la investigación de sus propiedades y aplicaciones.

CAPÍTULO 7

Recomendaciones y trabajo futuro

En el presente trabajo se obtuvieron mediante diferentes técnicas películas o nanopartículas de óxidos semiconductores transparentes, las cuales posteriormente fueron caracterizadas estructural, óptica y eléctricamente, resultado en la determinación aceptada para ser utilizados en sensores de radiación ultravioleta, se recomienda que:

- Se relicen los prototipos de estos sensores para su posterior empleo, ya que en esta investigación se desarrolló exclusivamente el sensor flexible de ZnO por coprecipitación.
- La realización de un prototipo de sensor flexible con el Ga₂O₃ obtenido por hidrotérmico de manera similar al realizado para ZnO y comparar sus resultados.
- Encontrar un termofilm con mejores características en cuanto a resistencia y flexibilidad, ya que el acetato presenta algunos problemas con estas dos propiedades.

Para el análisis cuantitativo se someterá un artículo por lo que se espera se obtenga otro producto de esta investigación. Y el software desarrollado se espera que sea de utilidad para futuras investigaciones donde sea necesaria la descarga de grandes bases de datos.

VIII. Referencias

1. Secretaria de la industria y comercio (2018). Estudio de diagnóstico e identificación de oportunidades de desarrollo de la industria electrónica de Baja California. pp.30-32.
2. Higashiwaki, M., & Jessen, G. H. (2018). Guest Editorial: The dawn of gallium oxide microelectronics.
3. Backhaus-Ricoult, M., Rustad, J., Moore, L., Smith, C., & Brown, J. (2014). Semiconducting large bandgap oxides as potential thermoelectric materials for high-temperature power generation?. *Applied Physics A*, 116(2), 433-470.
4. Shizuo Fujita (2015), Wide-bandgap semiconductor materials: For their full bloom, Japanese Journal of Applied Physics.
5. Xiaowei, S., & Yang, Y. (2016). ZnO nanostructures and their applications. Jenny Stanford Publishing. Chapter 4: ZnO Nanorod Homojunction Light-Emitting Diodes Pág. 61
6. Rogers, D. J., & Teherani, F. H. (2010). ZnO: From Transparent Conducting Oxide to Transparent Electronics.
7. Jang, J. S., Kim, J., Ghorpade, U., Shin, H. H., Gang, M. G., Park, S. D., ... & Kim, J. H. (2019). Comparison study of ZnO-based quaternary TCO materials for photovoltaic application. *Journal of Alloys and Compounds*, 793, 499-504.
8. Zhang, J., Li, B., Xia, C., Pei, G., Deng, Q., Yang, Z., ... & Xu, J. (2006). Growth and spectral characterization of β -Ga₂O₃ single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(12), 2448-2451.
9. Zhang, Y., Yan, J., Zhao, G., & Xie, W. (2010). First-principles study on electronic structure and optical properties of Sn-doped β -Ga₂O₃. *Physica B: Condensed Matter*, 405(18), 3899-3903.
10. Zhang, Y., Yan, J., Li, Q., Qu, C., Zhang, L., & Xie, W. (2011). Optical and structural properties of Cu-doped β -Ga₂O₃ films. *Materials Science and Engineering: B*, 176(11), 846-849.
11. Hartnagel, H., Hartnagel, A., Dawar, A. L., Jagadish, C., Jain, A. K. (1995). *Semiconducting transparent thin films*. CRC Press.

12. Pearton, S., Ren, F. and Mastro, M. (n.d.). Gallium Oxide. pp.1-30.
13. Arias, A., Nedev, N., Ghose, S., Rojas-Ramirez, J., Mateos, D., Curiel Alvarez, M., Pérez, O., Suárez, M., Valdez-Salas, B. and Droopad, R. (2018). Structural, Optical, and Electrical Characterization of β -Ga₂O₃ Thin Films Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy Suitable for UV Sensing. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, pp.1-6
14. Reese, S. B., & Zakutayev, A. (2020, March). Gallium oxide techno-economic analysis for the wide bandgap semiconductor market. In *Oxide-based Materials and Devices XI* (Vol. 11281, p. 112810H). International Society for Optics and Photonics.
15. Yu, X., Marks, T. J., & Facchetti, A. (2016). Metal oxides for optoelectronic applications. *Nature materials*, 15(4), 383-396.
16. Heiland, G., Mollwo, E., & Stöckmann, F. (1959). Electronic Processes in Zinc Oxide. *Solid State Physics*, 191–323. doi:10.1016/s0081-1947(08)60481-6
17. Ristić, M., Popović, S. and Musić, S. (2005). Application of sol–gel method in the synthesis of gallium(III)-oxide. *Materials Letters*, 59(10), pp.1227-1233.
18. J. Castañeda-Contreras (2006). Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel. *Boletín Sociedad Mexicana de Física*.
19. Eason, R. (2007). *Pulsed laser deposition of thin films*. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, pp.4-10.
20. Berencén, Y., Xie, Y., Wang, M., Prucnal, S., Rebohle, L., & Zhou, S. (2019). Structural and optical properties of pulsed-laser deposited crystalline β -Ga₂O₃ thin films on silicon. *Semiconductor Science and Technology*.
21. Shur, M. (2019). Wide band gap semiconductor technology: State-of-the-art. *Solid-State Electronics*, 155, 65-75. doi: 10.1016/j.sse.2019.03.020
22. Roy, R., Hill, V. G., & Osborn, E. F. (1952). Polymorphism of Ga₂O₃ and the system Ga₂O₃—H₂O. *Journal of the American Chemical Society*, 74(3), 719-722.
23. Geller, S. (1960). Crystal structure of β -Ga₂O₃. *The Journal of Chemical Physics*, 33(3), 676-684.
24. Stepanov, S. I., Nikolaev, V. I., Bougrov, V. E., & Romanov, A. E. (2016). GALLIUM OXIDE: PROPERTIES AND APPLICA 498 A REVIEW. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 44, 63-86.

25. Onuma, T., Saito, S., Sasaki, K., Masui, T., Yamaguchi, T., Honda, T., & Higashiwaki, M. (2015). Valence band ordering in β -Ga₂O₃ studied by polarized transmittance and reflectance spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(11), 112601.
26. Bunting, E. N. (1930). PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM SiO₂-ZnO 1. *Journal of the American Ceramic Society*, 13(1), 5-10.
27. Hopfield, J. J. (1959). A theory of edge-emission phenomena in CdS, ZnS and ZnO. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10(2-3), 110-119.
28. Orita, M., Ohta, H., Hirano, M., & Hosono, H. (2000). Deep-ultraviolet transparent conductive β -Ga₂O₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 77(25), 4166-4168.
29. Thomas, D. G. (1960). The exciton spectrum of zinc oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15(1-2), 86-96.
30. T. H., Jeong, M. C., Lee, W., & Myoung, J. M. (2005). The fabrication and characterization of ZnO UV detector. *Applied Surface Science*, 240(1-4), 280-285.
31. Fan, J. C., Sreekanth, K. M., Xie, Z., Chang, S. L., & Rao, K. V. (2013). p-Type ZnO materials: theory, growth, properties and devices. *Progress in Materials Science*, 58(6), 874-985.
32. Djurišić, A. B., Chen, X., Leung, Y. H., & Ng, A. M. C. (2012). ZnO nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 22(14), 6526-6535.
33. SAITO, S., MIYAYAMA, M., KOUMOTO, K., & YANAGIDA, H. (1985). Gas Sensing Characteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics. *Journal Of The American Ceramic Society*, 68(1), 40-43.
34. Maissel, L. I., & Francombe, M. H. (1973). *An introduction to thin films*. CRC Press. 1-2
35. Eckertova, L. (2012). *Physics of thin films*. Springer Science & Business Media. 9-10
36. Goswami, A. (1996). *Thin film fundamentals*. New age international., 1-3
37. Kontturi, E., & Spirk, S. (2019). Ultrathin films of cellulose: A materials perspective. *Frontiers in chemistry*, 7, 488.

38. Singh, Y. (2009). *Semiconductor Devices*. New Delhi: I.K. International Publishing House Pvt. Ltd. 1-10
39. Sze, S. M., Li, Y., & Ng, K. K. (2021). *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & sons.
40. Huang, A. Q. (2016, December). Wide bandgap (WBG) power devices and their impacts on power delivery systems. In *2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* (pp. 20-1). IEEE.
41. Yoshikawa, A., Matsunami, H., & Nanishi, Y. (2007). Development and applications of wide bandgap semiconductors. In *Wide bandgap semiconductors* (pp. 1-24). Springer, Berlin, Heidelberg.
42. Davis, S. (2018). Power Management Chapter 11: Wide Bandgap Semiconductors. *Power Electronics, May*.
43. Nalwa, H. S. (Ed.). (2001). *Handbook of thin films, Five-volume set* (Vol. 5). Elsevier.
44. Grundmann, M. (2010). Transparent conductive oxide semiconductors. In *The Physics of Semiconductors* (pp. 511-515). Springer, Berlin, Heidelberg.
45. Afre, R. A., Sharma, N., Sharon, M., & Sharon, M. (2018). Transparent conducting oxide films for various applications: A review. *Reviews on advanced materials science*, 53(1), 79-89.
46. Minami, T. (2005). Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor science and technology*, 20(4), S35.
47. L. de Boisbaudran (1875), *The Philosophical magazine; a journal of theoretical, experimental and applied physics*, 414.
48. Pearton, S., Mastro, M. and Ren, F. (2018). *Gallium Oxide - Technology, Devices and Applications*. San Diego: Elsevier.
49. Hu, A., & Apblett, A. (2014) *Nanotechnology for Water Treatment and Purification* (p. 101). Springer.
50. Tamba, D., Kubo, O., Oda, M., Osaka, S., Takahashi, K., & Tabata, H. et al. (2016). Surface termination structure of α -Ga₂O₃ film grown by mist chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 108(25), 251602.

51. Rodríguez Delgado, M., Morterra, C., Cerrato, G., Magnacca, G., & Otero Areán, C. (2002). Surface Characterization of γ -Ga₂O₃: A Microcalorimetric and IR Spectroscopic Study of CO Adsorption. *Langmuir*, 18(26), 10255-10260.
52. Schneider, S. J., & Waring, J. L. (1963). Phase equilibrium relations in the Sc₂O₃–Ga₂O₃ system. *J. Res. Nat. Bur. Stand. A*, 67, 19-25.
53. Villora, E. G., Shimamura, K., Yoshikawa, Y., Ujiie, T., & Aoki, K. (2008). Electrical conductivity and carrier concentration control in β -Ga₂O₃ by Si doping. *Applied Physics Letters*, 92(20), 202120.
54. Higashiwaki, M., & Fujita, S. (Eds.). (2020). *Gallium Oxide: Materials Properties, Crystal Growth, and Devices* (Vol. 293). Springer Nature.
55. Roy, Rustum, V. G. Hill, and E. F. Osborn. "Polymorphism of Ga₂O₃ and the system Ga₂O₃—H₂O." *Journal of the American Chemical Society* 74.3 (1952): 719-722.
56. Onuma, T., Saito, S., Sasaki, K., Masui, T., Yamaguchi, T., Honda, T., & Higashiwaki, M. (2015). Valence band ordering in β -Ga₂O₃ studied by polarized transmittance and reflectance spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(11), 112601.
57. Tippins, H. H. (1965). Optical absorption and photoconductivity in the band edge of β -Ga₂O₃. *Physical Review*, 140(1A), A316.
58. Higashiwaki, M., Murakami, H., Kumagai, Y., & Kuramata, A. (2016). Current status of Ga₂O₃ power devices. *Japanese Journal Of Applied Physics*, 55(12).
59. Luan, S., Dong, L., & Jia, R. (2019). Analysis of the structural, anisotropic elastic and electronic properties of β -Ga₂O₃ with various pressures. *Journal of Crystal Growth*, 505, 74-81.
60. Yoshioka, S., Hayashi, H., Kuwabara, A., Oba, F., Matsunaga, K., & Tanaka, I. (2007). Structures and energetics of Ga₂O₃ polymorphs. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(34), 346211.
61. Varley, J. B., Weber, J. R., Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2010). Oxygen vacancies and donor impurities in β -Ga₂O₃. *Applied Physics Letters*, 97(14), 142106.
62. Shanthi, S. I., Poovaragan, S., Arularasu, M. V., Nithya, S., Sundaram, R., Magdalane, C. M., & Maaza, M. (2018). Optical, magnetic and photocatalytic

- activity studies of Li, Mg and Sr doped and undoped zinc oxide nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 18(8), 5441-5447.
63. Geurts, J. (2010). Crystal structure, chemical binding, and lattice properties. In *Zinc Oxide* (pp. 7-37). Springer, Berlin, Heidelberg.
 64. Abrahams, S. C., & Bernstein, J. L. (1969). Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25(7), 1233-1236.
 65. Schulz, H., & Thiemann, K. H. (1979). Structure parameters and polarity of the wurtzite type compounds SiC—2H and ZnO. *Solid State Communications*, 32(9), 783-785.
 66. Nguyen, V. H., Bellet, D., Masenelli, B., & Muñoz-Rojas, D. (2018). Increasing the electron mobility of ZnO-based transparent conductive films deposited by open-air methods for enhanced sensing performance. *ACS Applied Nano Materials*, 1(12), 6922-6931.
 67. Kim, M., Seo, J. H., Singiseti, U., & Ma, Z. (2017). Recent advances in free-standing single crystalline wide band-gap semiconductors and their applications: GaN, SiC, ZnO, β -Ga₂O₃, and diamond. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(33), 8338-8354.
 68. Molarius, J., Kaitila, J., Pensala, T., & Ylilammi, M. (2003). Piezoelectric ZnO films by rf sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 14(5), 431-435.
 69. Ekem, N., Korkmaz, S., Pat, S., Balbag, M. Z., Cetin, E. N., & Ozmumcu, M. (2009). Some physical properties of ZnO thin films prepared by RF sputtering technique. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(12), 5218-5222.
 70. Znaidi, L. (2010). Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1-3), 18-30.
 71. Kamalasanan, M. N., & Chandra, S. (1996). Sol-gel synthesis of ZnO thin films. *Thin solid films*, 288(1-2), 112-115.
 72. Ohtomo, A., Kawasaki, M., Sakurai, Y., Yoshida, Y., Koinuma, H., Yu, P., ... & Segawa, Y. (1998). Room temperature ultraviolet laser emission from ZnO nanocrystal thin films grown by laser MBE. *Materials Science and Engineering: B*, 54(1-2), 24-28.

73. Chen, Y., Bagnall, D. M., Zhu, Z., Sekiuchi, T., Park, K. T., Hiraga, K., ... & Goto, T. (1997). Growth of ZnO single crystal thin films on c-plane (0 0 0 1) sapphire by plasma enhanced molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 181(1-2), 165-169.
74. Shan, F. K., Shin, B. C., Jang, S. W., & Yu, Y. S. (2004). Substrate effects of ZnO thin films prepared by PLD technique. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(6), 1015-1018.
75. Opel, M., Geprägs, S., Althammer, M., Brenninger, T., & Gross, R. (2013). Laser molecular beam epitaxy of ZnO thin films and heterostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(3), 034002.
76. Shanthi, S. I., Poovaragan, S., Arularasu, M. V., Nithya, S., Sundaram, R., Magdalane, C. M., & Maaza, M. (2018). Optical, magnetic and photocatalytic activity studies of Li, Mg and Sr doped and undoped zinc oxide nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 18(8), 5441-5447.
77. Substrate (of a semiconductor device) (1) (general) | JEDEC. (2021). Retrieved 23 September 2021, from <https://www.jedec.org/standards-documents/dictionary/terms/substrate-semiconductor-device-1-general>
78. Åhman, J. (1996). J. Åhman, G. Svensson, and J. Albertsson, *Acta Crystallogr. Sect. C* 52, 1336 (1996). *Acta Crystallogr. Sect. C*, 52, 1336.
79. Shirai, T., Watanabe, H., Fuji, M., & Takahashi, M. (2010). Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders.
80. Eason, R. (Ed.). (2007). *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. John Wiley & Sons.
81. Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2012). *Handbook of hydrothermal technology*. William Andrew.
82. Viguera Santiago, E. and Martínez Barrera, G., 2022. *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente*. Barcelona: OmniaScience, p.242.
83. Babilius, K., Babilius, A., & Jurgutis, L. (2014). Research of Ni-Al-O system catalytic coatings developed for gasification and steam reforming processes. *Mechanics*, 20(3), 317-326.

84. Álvarez-Láinez, M. L., Martínez-Tejada, H. V., & Isaza, F. J. (2020). *Nanotecnología: Fundamentos y aplicaciones*. Universidad de Antioquia.
85. Manohara, B. M. (2020). *Gedelonium Oxide Nanophosphors Prepared By Hydrothermal Method*. Nitya Publications.
86. Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.
87. Sakka, S., & Kozuka, H. (Eds.). (2005). *Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing* (Vol. 1). Springer Science & Business Media.
88. Abou-Ras, D., Kirchartz, T., & Rau, U. (Eds.). (2016). *Advanced characterization techniques for thin film solar cells*. John Wiley & Sons.
89. Greenberg, J. (Ed.). (2018). *X-Ray Diffraction Imaging: Technology and Applications*. CRC Press.
90. Suryanarayana, C., & Norton, M. G. (1998). *X-ray diffraction: a practical approach*. Springer Science & Business Media.
91. Sands, D. E. (1971). *Introducción a la cristalografía*. Reverté.
92. Hernandez, H. F. C., Yepes, P. N. M., & Sanchez, H. A. V. (2006). *Fundamentos de cristalografía*. ELIZCOM SAS.
93. Zolotoyabko, E. (2014). *Basic concepts of X-ray diffraction*. John Wiley & Sons.
94. Cobas, L. E. F., & Montero, M. E. F. (2008). *La relación estructura-simetría-propiedades en cristales y policristales*. Reverté.
95. He, B. B. (2018). *Two-dimensional X-ray Diffraction*. John Wiley & Sons.
96. Cohen, M. (1959). *Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials*. Addison-Wesley.
97. Fujiwara, H. (2007). *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. John Wiley & Sons.
98. Rodríguez, J. M. (2018). Polarización de la luz: conceptos básicos y aplicaciones en astrofísica. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 40. Tompkins, H., & Irene, E. A. (2005). *Handbook of ellipsometry*. William Andrew.
99. Tompkins, H. G. (2006). *A user's guide to ellipsometry*. Courier Corporation.

100. *Ellipsometry Measurements - J.A. Woollam Co.* (2017). *J.A. Woollam Co.*. Retrieved 30 May 2017, from <https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-tutorial/ellipsometry-measurements>
101. Vo-Dinh, T. (Ed.). (2006). *Handbook of spectroscopy*. John Wiley & Sons.
102. Streetman, B. G., & Banerjee, S. (2006). *Solid state electronic devices* (Vol. 10). Upper Saddle River, NJ: Pearson/Prentice Hall.
103. Joyce, B. A. (1985). Molecular beam epitaxy. *Reports on Progress in Physics*, 48(12), 1637.
104. Agostini, G., & Lamberti, C. (Eds.). (2011). *Characterization of semiconductor heterostructures and nanostructures*. Elsevier.
105. Pearton, S., Abernathy, C. and Ren, F. (2006). *Gallium nitride processing for electronics, sensors and spintronics*. London: Springer, pp.315-318.
106. Groover, M. P. (1997). *Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas*. Pearson Educación.
107. Reddy, L. S., Ko, Y. H., & Yu, J. S. (2015). Hydrothermal synthesis and photocatalytic property of β -Ga₂O₃ nanorods. *Nanoscale Research Letters*, 10(1), 1-7.
108. Hou, Y., Zhang, J., Ding, Z., & Wu, L. (2010). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of β -Ga₂O₃ nanostructures. *Powder Technology*, 203(3), 440-446.
109. Stallinga, P. (2009). *Electrical characterization of organic electronic materials and devices*. John Wiley & Sons.
110. Kasap, S., & Capper, P. Springer handbook of electronic and photonic materials (pp. 410-427). Springer.
111. Cram101 textbook outlines to accompany Fuel cell fundamentals, Fritz B. Prinz, 2nd edition. (2012) (1st ed.).
112. Rashid, M. H. (2004). *Electrónica de potencia: circuitos, dispositivos y aplicaciones*. Pearson Educación.
113. Shen, H., Yin, Y., Tian, K., Baskaran, K., Duan, L., Zhao, X., & Tiwari, A. (2018). Growth and characterization of β -Ga₂O₃ thin films by sol-gel method for fast-response solar-blind ultraviolet photodetectors. *Journal of Alloys and Compounds*, 766, 601-608.

114. Shen, H., Yin, Y., Tian, K., Baskaran, K., Duan, L., Zhao, X., & Tiwari, A. (2018). Growth and characterization of β -Ga₂O₃ thin films by sol-gel method for fast-response solar-blind ultraviolet photodetectors. *Journal of Alloys and Compounds*, 766, 601-608.
115. Gao, Y. H., Bando, Y., Sato, T., Zhang, Y. F., & Gao, X. Q. (2002). Synthesis, Raman scattering and defects of β -Ga₂O₃ nanorods. *Applied physics letters*, 81(12), 2267-2269.
116. Mahmoodinezhad, A., Janowitz, C., Naumann, F., Plate, P., Gargouri, H., Henkel, K., ... & Flege, J. I. (2020). Low-temperature growth of gallium oxide thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 38(2), 022404.
117. Tadjer, M. J., Mastro, M. A., Mahadik, N. A., Currie, M., Wheeler, V. D., Freitas, J. A., ... & Kub, F. J. (2016). Structural, optical, and electrical characterization of monoclinic β -Ga₂O₃ grown by MOVPE on sapphire substrates. *Journal of Electronic Materials*, 45(4), 2031-2037.
118. Zhang, F. B., Saito, K., Tanaka, T., Nishio, M., & Guo, Q. X. (2014). Structural and optical properties of Ga₂O₃ films on sapphire substrates by pulsed laser deposition. *Journal of crystal growth*, 387, 96-100.
119. Arias L. Abraham (2015). "Efectos de la Radiación Ultravioleta y Visible en Materiales Nanoestructurados Basados en Óxidos de Silicio y Galio para Aplicaciones en Dispositivos Optoelectrónicos. (Tesis de Grado) Universidad Autónoma de Baja California, Baja California, México.
120. Huynh, T. T., Chikoidze, E., Irvine, C. P., Zakria, M., Dumont, Y., Teherani, F. H., ... & Ton-That, C. (2020). Red luminescence in H-doped β -Ga₂O₃. *Physical Review Materials*, 4(8), 085201.
121. Mukhopadhyay, P., & Schoenfeld, W. V. (2019). Tin gallium oxide solar-blind photodetectors on sapphire grown by molecular beam epitaxy. *Applied optics*, 58(13), D22-D27.
122. Ghose, S., Rahman, S., Hong, L., Rojas-Ramirez, J. S., Jin, H., Park, K., ... & Droopad, R. (2017). Growth and characterization of β -Ga₂O₃ thin films by molecular

- beam epitaxy for deep-UV photodetectors. *Journal of Applied Physics*, 122(9), 095302.
123. Tipler, P. A., & Llewellyn, R. (2003). *Modern physics*. Macmillan.
124. Sundaram, K.B. Work function determination of zinc oxide films. *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films* 1997, 15, 428–430.
125. Leydesdorff, L., & Milojević, S. (2012). *Scientometrics*. arXiv preprint arXiv:1208.4566.
126. Michán, L., & Muñoz-Velasco, I. (2013). *Cienciometría para ciencias médicas: definiciones, aplicaciones y perspectivas*. *Investigación en educación médica*, 2(6), 100-106.
127. Böll, S. K. (2007). *A scientometric method to analyze scientific journals as exemplified by the area of information science* (Doctoral dissertation).
128. Vinkler, P. (2010). *The evaluation of research by scientometric indicators*. Elsevier.
129. Jibu, M., & Osabe, Y. (Eds.). (2018). *Scientometrics*. BoD–Books on Demand
130. Nelson, M. (2021). *Tableau: Business Intelligence and Analytics Software*. Retrieved 12 August 2021, from <https://www.tableau.com/>

Dr. Abraham Arias León

Director de Tesis

Dr. Nicola Radnev Nedev

Co-Director de Tesis

Mariel Alexis Suárez López

Aspirante

APÉNDICE

ANEXO 1. Índice de tablas

	Página
Tabla 3.1. Espesores definidos para películas delgadas y ultradelgadas	16
Tabla 3.2. Comparación entre diferentes materiales y el bandgap correspondiente	18
Tabla 3.3. Parámetros de red de β -Ga ₂ O ₃	22
Tabla 3.4. Propiedades del β -Ga ₂ O ₃	22
Tabla 3.5. Parámetros de red de ZnO	23
Tabla 3.6. Propiedades del ZnO	24
Tabla 3.7 Acción de un fluido hidrotermal sobre materiales de estado sólido.	32
Tabla 3.8 Valores de ϵ_r, ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), η ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) del agua a temperatura y presiones elevadas (críticos)	32
Tabla 3.7. Los siete sistemas cristalinos	39
Tabla 3.8. Métodos espectroscópicos comunes basados en la radiación electromagnética	54
Tabla 3.9. Caracterización eléctrica de corriente voltaje	57
Tabla 4.1. Condiciones de crecimiento	63
Tabla 5.1. Localización de los picos espectrales asociados a los planos (-201), (-402) y (-603) del β -Ga ₂ O ₃ .	70
Tabla 5.2 Espesores, rugosidad e índice de refracción obtenidos utilizando el modelo Cauchy	72
Tabla 5.4. Imágenes SEM de la muestra recocida a 1000 °C a magnificaciones de 30x, 50x y 80x.	90

Tabla 5.5. Top 20 editoriales en publicar artículos relacionados a óxido de galio	110
Tabla 5.6. Top 20 Revistas en publicar artículos de óxido de galio	111
Tabla 5.7. Top 20 de áreas de investigación para artículos de óxido de galio	114

ANEXO 2. Índice de figuras

	Página
Figura 1.1. Número de publicaciones de Ga ₂ O ₃ en función del tiempo	10
Figura 3.1. Representación de una película delgada.	15
Figura 3.2. Celdas unitarias atómicas de las 5 polimorfos cristalinas de Ga ₂ O ₃	19
Figura 3.3. Gráfico ilustrativo de las relaciones y transformaciones entre las formas de galio y sus hidratos.	20
Figura 3.5. Representación de la estructura monoclinica del β-Ga ₂ O ₃	21
Figura 3.6. Representación de la estructural (Wurtzita) del ZnO	23
Figura 3.7. Representación de la estructura del α-Al ₂ O ₃ ,	25
Figura 3.8 Técnicas más utilizadas en la obtención de películas delgadas de Ga ₂ O ₃	26
Figura 3.9. Representación esquemática del proceso de MBE	27
Figura 3.10. Representación esquemática de PLD	28
Figura 3.11 Esquema de una autoclave para síntesis hidrotermal	33
Figura 3.12 Publicaciones realizadas (y acumuladas) de 1982 a 2021 sobre síntesis hidrotermal para Ga ₂ O ₃	35
Figura 3.13 Esquema general del proceso de sol-gel	36
Figura 3.14. Ilustración representativa de las diferencias entre a) cristalino, b) policristalino y c) amorfo.	38
Figura 3.15. Representación de los parámetros de red de una celda unitaria	39
Figura 3.16. Redes de Bravais	40
Figura 3.17. Representación de la ley de Bragg	41

Figura 3.18. Representación esquemática de difracción de rayos X	42
Figura 3.19. Representación de una onda.	43
Figura 3.20. Representación de una onda unidimensional que se desplaza en el eje x a una velocidad s.	44
Figura 3.21. Representación de una onda de luz polarizada lineal, circular y elípticamente	45
Figura 3.22. Representación de una onda de luz polarizada elípticamente	46
Figura 3.23. Representación de la reflexión de la luz	47
Figura 3.24. Representación de una onda electromagnética viajando en un medio no absorbente (a) y en un medio absorbente (b)	48
Figura 3.25. Reflexión de la luz sobre una superficie	49
Figura 3.26. Representación de una medición por elipsometría	49
Figura 3.27. Representación esquemática de un equipo de elipsometría	50
Figura 3.28. Diagrama de flujo para el análisis de datos de la medición por elipsometría.	51
Figura 3.29. Descripción de la absorción parcial de la radiación electromagnética	52
Figura 3.30. Arreglo de bloques de la configuración de un espectrómetro de UV/VIS	53
Figura 3.31. Clasificación del espectro electromagnético según su longitud de onda.	54
Figura 3.32. La radiación de la potencia radiante	55
Figura 3.33 Curva I-V de un diodo Schottky y contacto óhmico.	58

Figura 3.34. Diagrama que muestra cómo una elección adecuada de la función de trabajo de los contactos metálicos puede evitar barreras.	60
Figura 3.35 Diagrama de energía de una estructura semiconductor/metal (diodo Schottky) antes y después del contacto	60
Figura 3.36. Construcción de un diodo Schottky	61
Figura 4.1. Proceso de limpieza por sonicación	64
Figura 4.2 Diagrama de la deposición por spin coating	65
Figura 4.3. Vaso de precipitado con la mezcla de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ con agua desionizada	65
Figura 4.4. Película de ZnO crecida sobre un sustrato de Al_2O_3	67
Figura 4.5. Película de ZnO crecida sobre un sustrato de Al_2O_3	67
Figura 5.1. Difractograma de películas obtenidas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sobre zafiro a una potencia de 300 W y un flujo de 1.5 sccm	70
Figura 5.2 Difractograma de alta resolución de las películas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a diferentes temperaturas de sustrato y flujo de O_2	71
Figura 5.4 Valores de ψ y Δ obtenidos de la medición por elipsometría	72
Figura 5.5 Comparación del efecto de la temperatura en el crecimiento a diferentes flujos de oxígeno.	73
Figura 5.6. Espectrómetro UV-Vis Shimadzu 2600	74
Figura 5.7 Espectros UV-Vis de sustrato de zafiro (círculos) y películas delgadas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crecidas a 700 °C con potencia de plasma de RF de 200 y 300 W	74
Figura 5.8 Dependencia de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ de películas delgadas de Ga_2O_3 crecidas a diferentes temperaturas de sustrato y un flujo de O_2 de 1.5 sccm.	76
Figura 5.9. Diagrama de las estructuras fabricadas para el estudio.	76

Figura 5.10 Curvas I-V de la muestra A	77
Figura 5.11 Difractograma del Ga ₂ O ₃ crecido a una presión de trabajo de 1×10 ⁻¹ Torr.	78
Figura 5.12 Difractograma del Ga ₂ O ₃ crecida a una presión de trabajo de 1×10 ⁻² Torr.	78
Figura 5.13 Difractograma de XRD del Ga ₂ O ₃ crecida a una presión de trabajo de 1 × 10 ⁻³ Torr.	79
Figura 5.14. Análisis de rugosidad mediante AFM de películas delgadas de Ga ₂ O ₃ crecidas mediante PLD a diferentes presiones.	80
Figura 5.15. Imagen SEM del polvo de Ga(OH) ₃ antes del recocido.	81
Figura 5.16. Ampliación de la Figura 5.15 , es posible apreciar que las partículas alargadas están formadas por láminas superpuestas.	81
Figura 5.17 Imagen SEM después de recocido del polvo β-Ga ₂ O ₃ .	82
Figura 5.18 Ampliación a 500 nm del polvo de β-Ga ₂ O ₃ obtenido después del recocido a 1000°C.	82
Figura 5.19 Espectros EDS de polvos de Ga(OH) ₃ (a) y β-Ga ₂ O ₃ (b), respectivamente.	83
Figura 5.20. Los patrones de XRD de la muestra recocida muestran los picos característicos de β-Ga ₂ O ₃ .	84
Figura 5.21 Espectro de Raman de β-Ga ₂ O ₃	85
Figura 5.22 El espectro FTIR muestra los picos característicos del Ga-O-Ga y Ga-O	86
Figura 5.23 Espectros XPS de alta resolución de Ga 3d (a) y O 1s (b) en micropartículas de β-Ga ₂ O ₃	87

Figura 5.25 El difractograma presenta picos característicos de la fase beta a diferentes temperaturas	88
Figura 5.26. Muestras de Ga ₂ O ₃ recocidas a diferentes temperaturas bajo iluminación de UV-C (254 nm).	89
Figura 5.27. Análisis EDS de muestra de Ga ₂ O ₃ recocida a 1000 °C.	90
Figura 5.28 Cuadrícula de disposición de los contactos de Al sobre la película de ZnO	91
Figura 5. 29 Curvas I-V de la muestra ZnO con contactos de Au realizadas bajo diferentes iluminaciones	92
Figura 5.30 Curvas I-V de la muestra ZnO con contactos de Au realizadas en oscuridad y bajo luz UV (365 nm)	92
Figura 5.31. Curvas I-V de la muestra ZnO con contactos de Al realizadas alternando luz UV y oscuridad y un voltaje de 5V entre cada medición.	93
Figura 5.32 Ampliación de la Figura 5.31 donde se aprecia la diferencia entre UV y Dark	94
Figura 5.33. Curvas I-V de la muestra ZnO con contactos de Al realizadas alternando luz UV y oscuridad y un voltaje de -5V entre cada medición	94
Figura 5.34 Curvas I-V de la muestra ZnO con contactos de Au y Al realizadas alternando luz UV y oscuridad y un voltaje de 5V entre cada medición (logarítmico).	94
Figura 5.35. Curvas I-V de la muestra ZnO con contactos de Au y Al realizadas alternando luz UV y oscuridad y un voltaje de 5V entre cada medición (lineal).	95
Figura 5.36. Ampliación de Figura 5.35 de 0 a 1 V donde se observa el comportamiento de los contactos de Au vs Al.	96
Figura 5.37 Difractograma de XRD de la muestra de ZnO donde se presentan los picos característicos.	97
Figura 5.38 Imagen SEM del ZnO sintetizado a una escala de 500 nm.	97

Figura 5.39 Imagen SEM del ZnO sintetizado por coprecipitación con magnificación de 40x.	98
Figura 5.40 Análisis EDS del ZnO sintetizado por coprecipitación.	98
Figura 5.41 Análisis FTIR del ZnO sintetizado por coprecipitación	99
Figura 5.42 Diseño prototipo de un dispositivo flexible con el ZnO sintetizado por coprecipitación	100
Figura 5.43 Curvas I-V de las muestras de ZnO sintetizado por coprecipitación	101
Figura 5.44. Porcentaje de publicaciones en los diferentes idiomas utilizados	104
Figura 5.45. Representación porcentual del tipo de publicación	104
Figura 5.46. Mapa mundial representativo de los países con mayor cantidad de publicaciones anuales acumuladas sobre óxido de galio dentro de un periodo de 1980 a 2020).	105
Figura 5.47 Representación porcentual para el total de publicaciones por país de 1980 a 2020 para Ga ₂ O ₃	106
Figura 5.48. Publicaciones anuales totales para óxido de galio por país de origen.	107
Figura 5.49 Top 4 en países con mayor cantidad de publicaciones para óxido de galio	108
Figura 5.50 Conteo de referencias citadas anuales contra el total de publicaciones anuales y la actualización de citas del 2021.	108
Figura 5.51. Principales institutos mexicanos de investigación en publicar artículos sobre óxido de galio.	109
Figura 5.52. Representación porcentual de las editoriales con mayor cantidad de publicaciones en óxido de galio.	110
Figura 5.53. Representación porcentual de las revistas con mayor cantidad de publicaciones en óxido de galio.	112
Figura 5.54. Representación de las revistas con la editorial correspondiente y la cantidad de artículos publicados por cada una.	113
Figura 5.55 Representación porcentual de áreas de interés.	114

Figura 5.56. Comportamiento anual en las áreas de interés para la investigación y desarrollo del óxido de galio.	115
Figura 5.57. Word cloud de palabras más utilizadas en los abstracts de óxido de galio con una frecuencia mayor a 500 veces.	116
Figura 5.58. Word text de palabras utilizadas con mayor frecuencia en keywords en artículos de óxido de galio.	117
Figura 5.59. Técnicas empleadas para la obtención de películas de óxido de galio reportadas por las publicaciones en su abstract	117
Figura 5.60. Visualización de las fases presentes en la base de datos generada. Es posible apreciar la preferencia de los autores por estudiar la base β sobre las otras fases.	118
Figura 5.61 Publicaciones anuales para las diferentes fases del Ga_2O_3 .	119
Figura 5.62. Línea azul representa las publicaciones anuales para óxido de galio.	119
Figura 5.63. Comparativo de las publicaciones totales anuales para la fase β y la α para el óxido de galio.	120
Figura 5.64. Proyección a 10 años en publicaciones totales anuales para la fase α del óxido de galio (Arriba) y fase β del óxido de galio (abajo).	120

ANEXO 3. PROGRAMA DE COMPUTO

```
1. from selenium import webdriver
2. from selenium.webdriver.common.by import By
3. from selenium.webdriver.common.keys import Keys
4. import keyboard
5. import time
6. import colorama
7.
8.
9. def banner_text(text, screen_width):
10.     if text == "":
11.         print("\u001b[32m" * screen_width)
12.     else:
13.         centred_text = text.center(screen_width-4)
14.         output_string = "***{0}***".format(centred_text)
15.         print(output_string)
16.
17.
18. colorama.init()
19. banner_text("", 150)
20. banner_text(" El siguiente programa se utiliza para descargar en múltiples archivos
    de excel la base de datos completa "
21.             "de Web of science del tema que le ", 150)
22. banner_text("sea indicado.", 150)
23. banner_text(" ", 150)
24. banner_text("***IMPORTANTE***", 150)
25. banner_text(" ", 150)
26. banner_text("Favor de utilizar una red de UABC viable, de lo contrario se le
    solicitará un usuario y contraseña", 150)
27. banner_text("", 150)
28. print()
29. print('Puedes usar "_" para buscar dos o más palabras. Tambien utiliza "AND, OR,
    NOT" según convenga. Ejemplo "gallium_')
```

```

30.     'oxide OR Ga2O3'.)
31. print()
32. search = input("Introduzca su búsqueda y presione enter: ")
33. Search = search
34. driver = webdriver.Chrome()
35. driver.get("http://libcon.rec.uabc.mx:2048/login?url=http://www.webofscience.com
    ")
36. time.sleep(15)
37. driver.maximize_window()
38. time.sleep(5)
39. close1 = driver.find_element(By.CSS_SELECTOR, "[aria-label='Close this
    dialog']")
40. close1.click()
41. time.sleep(5)
42. close2 = driver.find_element(By.CSS_SELECTOR, "[aria-label='Close this tour']")
43. close2.click()
44. time.sleep(5)
45. close3 = driver.find_element(By.CSS_SELECTOR, '[aria-label="View this guide
    again at a later time"]')
46. close3.click()
47.
48. Search_bar = driver.find_element(By.CSS_SELECTOR, '[aria-label="Search box
    1"]')
49. Search_bar.send_keys(Search)
50. Search_bar.send_keys(Keys.RETURN)
51. try:
52.     n = "1"
53.     m = "1000"
54.     time.sleep(2)
55.     driver.find_element(By.XPATH, '//*[@id="snRecListTop"]/app-export-
        menu/div/button').click()
56.     excel = driver.find_element(By.CSS_SELECTOR, '[aria-label="Excel"]').click()
57.     time.sleep(2)

```

```

58. driver.find_element(By.XPATH, '/html/body/app-
    wos/div/div/main/div/div[2]/app-input-route[1]/app-export-overlay/'
59.         'div/div[3]/div[1]').click()
60. keyboard.press("tab")
61. keyboard.press("tab")
62. keyboard.press("down")
63. keyboard.press("tab")
64. keyboard.press("delete")
65. keyboard.write(n)
66. time.sleep(1)
67. keyboard.press("tab")
68. keyboard.press("delete")
69. keyboard.write(m)
70. Record_content = driver.find_element(By.CSS_SELECTOR, '[aria-label="
    Author, Title, Source"]').click()
71. Full_record=driver.find_element(By.XPATH, '//*[@id="global-
    select"]/div/div[2]/div[3]').click()
72. export = driver.find_element(By.XPATH, '/html/body/app-
    wos/div/div/main/div/div[2]/app-input-route[1]/app-export-overlay/'
73.         '/div/div[3]/div[2]/app-export-out-
    details/div/div[2]/form/div/div[2]/button[1]') \
74.     .click()
75. time.sleep(5)
76. a=1
77. b=1000
78. while b<10000000:
79.     a = b+1
80.     b = a+999
81.     c=str(a)
82.     d=str(b)
83.     time.sleep(5)
84. driver.find_element(By.XPATH, '//*[@id="snRecListTop"]/app-export-
    menu/div/button').click()

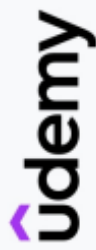
```

```

85.     excel = driver.find_element(By.CSS_SELECTOR, '[aria-
        label="Excel"]').click()
86.     time.sleep(5)
87.     driver.find_element(By.XPATH, '/html/body/app-
        wos/div/div/main/div/div[2]/app-input-route[1]/app-export-overlay/'
88.         'div/div[3]/div[1]').click()
89.     keyboard.press("tab")
90.     keyboard.press("tab")
91.     keyboard.press("down")
92.     keyboard.press("tab")
93.     keyboard.press("delete")
94.     keyboard.write(c)
95.     keyboard.press("tab")
96.     keyboard.press("delete")
97.     keyboard.write(d)
98.     Record_content = driver.find_element(By.CSS_SELECTOR, '[aria-label="
        Author, Title, Source"]').click()
99.     Full_record=driver.find_element(By.XPATH, '//*[@id="global-
        select"]/div/div[2]/div[3]').click()
100.         export = driver.find_element(By.XPATH, '/html/body/app-
        wos/div/div/main/div/div[2]/app-input-route[1]/app-export-overlay'
101.             '/div/div[3]/div[2]/app-export-out-
        details/div/div[2]/form/div/div[2]/button[1]') \
102.             .click()
103.
104.
105.     except:
106.         driver.quit()

```

ANEXO 4: CONSTANCIA DEL CURSO DE PYTHON



Certificate no: UC-77ca331-a652-433c-845D-4613a7edd1db
Certificate url: udm.my/UC-77ca331-a652-433c-845D-4613a7edd1db
Reference Number: 0004

CERTIFICATE OF COMPLETION

Learn Python Programming Masterclass

Instructors **Tim Buchalka, Jean-Paul Roberts, Tim Buchalka's Learn Programming Academy**

Maríel Alexis Suarez López

Date **4 de Mayo de 2022**
Length **70.5 total hours**

ANEXO 4: Manual de usuario (portada)

MANUAL DE USUARIO DEL PROGRAMA DE CÓMPUTO

Software para la búsqueda y descarga completa de bases de datos de la plataforma Web of Science
en un solo paso, "WoS *SnD*".

Autores:

M.C. Mariel Alexis Suárez López

Dr. Abraham Arias León

Dr. Nicola Radnev Nedev

ANEXO 5: Constancia de autorización de trámite

Universidad Autónoma de Baja California

CONSTANCIA DE AUTORIZACIÓN DE TRÁMITE

No. 089/2022-2

Que se emite en correspondencia al art. 43 del Reglamento de Propiedad Intelectual de la Universidad Autónoma de Baja California, como constancia de recepción y conformidad del Departamento de Propiedad Intelectual y Transferencia respecto del trámite solicitado por:

- Mariel Alexis Suarez López
- Abraham Arias León
- Nicola Radnev Nedev

Del registro de la obra intitulada: *WoS SnD*, bajo la figura de: Programa de cómputo, ante el Instituto Nacional del Derecho de Autor (INDAUTOR).

Entregando en tiempo y forma los documentos, así como el material que fueron requeridos para tal efecto, en el entendido de que se sujetarán al procedimiento y determinación establecido por el INDAUTOR.

Se emite la presente constancia para los fines que al(los) interesado(s) convenga.



Atentamente
"Por la realización plena del ser"

Mexicali, Baja California a 02 de agosto de 2022

Aide Gínera Aparicio
Lic. Aide Gínera Aparicio
Jefa del Departamento



C.c. Archivo

Coordinación General de Investigación y Posgrado
Departamento de Propiedad Intelectual y Transferencia 1 de 1

ANEXO 6. Certificado de Registro Público del Derecho de Autor

CERTIFICADO

Registro Público del Derecho de Autor

Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

AUTORES: ARIAS LEON ABRAHAM
NEVED NICOLA RADNEV
SUAREZ LOPEZ MARIEL ALEXIS

TÍTULO: WOS SND

RAMA: PROGRAMAS DE COMPUTACION

TITULAR: UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA (CON FUNDAMENTO EN EL ARTÍCULO 83 DE LA L.F.D.A.)

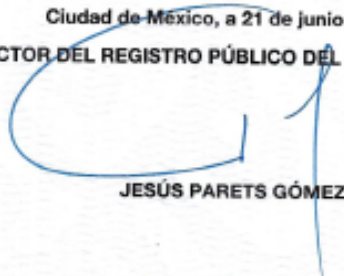
Con fundamento en lo establecido por el artículo 168 de la Ley Federal del Derecho de Autor, las inscripciones en el registro establecen la presunción de ser ciertos los hechos y actos que en ellas consten, salvo prueba en contrario. Toda inscripción deja a salvo los derechos de terceros. Si surge controversia, los efectos de la inscripción quedarán suspendidos en tanto se pronuncie resolución firme por autoridad competente.

Con fundamento en los artículos 2, 206, 209 fracción III y 211 de la Ley Federal del Derecho de Autor; artículos 64, 103 fracción IV y 104 del Reglamento de la Ley Federal del Derecho de Autor; y artículos 1, 3 fracción I, 4, 8 fracción I y 9 del Reglamento Interior de Instituto Nacional del Derecho de Autor, se expide el presente certificado.

Número de Registro: 03-2022-061714173100-01

Ciudad de México, a 21 de junio de 2022

EL DIRECTOR DEL REGISTRO PÚBLICO DEL DERECHO DE AUTOR


JESÚS PARETS GÓMEZ

